



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

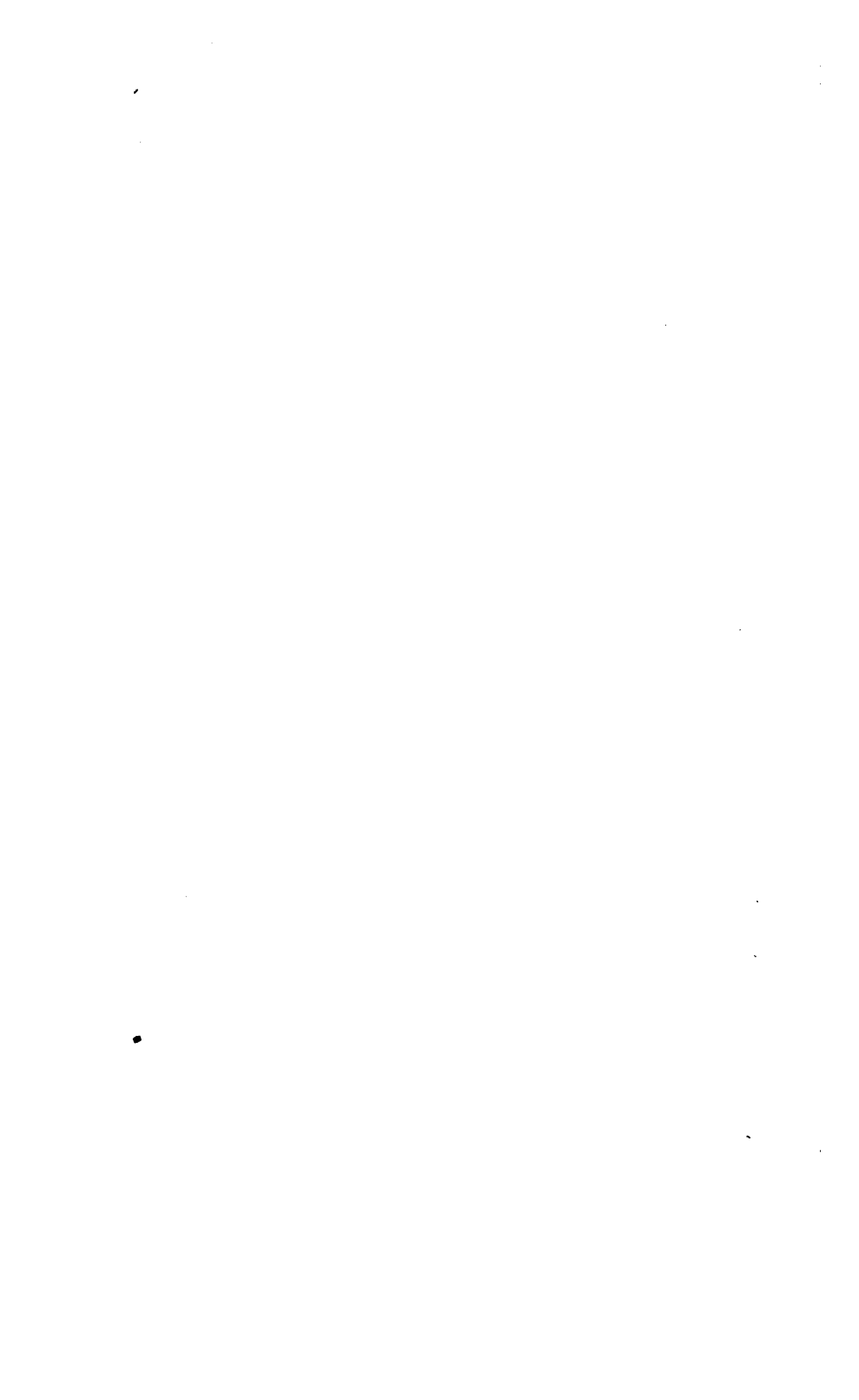


THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötmeyerstr. 22



Jahres - Bericht
über
die Fortschritte
der
physischen Wissenschaften;
von
Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften,
den 31. März 1834.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von
F. Wöhler.

Vierzehnter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1835.

Chemistry Lab

QDI
J4
V. 14

CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhalt.

Chemie und Physik.

| | Seite |
|--|-------|
| <i>Schall.</i> | |
| Vergleichung der Theorie tönender Saiten, Stöße und Blasinstrumente | 1 |
| Lage der Schwingungsknoten auf geraden elastischen Stäben, die transversal schwingen, wenn beide Enden frei sind | 4 |
| Akustische Resultate von Cagnard Latour's Versuchen | 5 |
| Pellissor's Beitrag zur Theorie einiger akustischen Instrumente | 5 |
| <i>Licht.</i> | |
| Einwendungen gegen die Undulationstheorie. Brewster's Linien im prism. Farbenbild von Licht, das durch gewisse Gase gegangen | 6 |
| Potter's Einwürfe gegen die Undulationstheorie | 13 |
| Absorptionsvermögen verschiedener durchsichtiger Media | 13 |
| Sonnenlicht durch Feuerlicht nachgeahmt | 15 |
| Stark monochromatisches Licht | 16 |
| Strahlenbrechung in krystallisirten Körpern | 16 |
| Physiologische Lichtphänomene, a. Retina | 17 |
| b. Tapetum lucidum. c. Krystallkörper | 19 |
| Stampfer's stroboskopische Scheiben | 21 |
| Photometer. a. De Maistre's | 23 |
| b. Quetelet's | 24 |
| c. Eines Anonymi Lamprometer | 24 |
| d. Arago's | 25 |
| Künstliche Phosphore | 25 |
| <i>Wärme.</i> | |
| Wärme-Radiation durch feste Körper | 26 |
| Interferenz der Wärmestrahlen | 31 |
| Das Vermögen der Körper zu radiiren und Wärme zu absorbiren ist gleich | 31 |
| Bestimmung der gleich warmen Stellen in einem festen Körper von unveränderter Temperatur | 31 |
| Innere Temperatur der Erde | 32 |
| Radiation der Erde bei klarem Himmel | 32 |
| Maximum-Thermometer | 33 |
| <i>Electricität.</i> | |
| Electrophor, Theorie desselben | 34 |
| Contacts-Electricität, Theorie derselben | 34 |
| Vergleichung der Frictions- und der Contacts-Electricität | 35 |
| Ungleiches Leitungsvermögen in ungleichem Aggregatzustande | 37 |
| Anomale hydro-electrische Phänomene | 46 |

M643268

IV

| | Seite |
|---|-------|
| <i>Electromagnetische Versuche.</i> | |
| a. von Fechner | 48 |
| b. von Dal Negro | 49 |
| c. von Christie | 51 |
| d. von Ritchie | 51 |
| e. von Watkins | 52 |
| f. von Grohmann | 53 |
| Attraction und Repulsion zwischen dem electr. Leitungsdrath und der Magnetnadel | 54 |
| Transversaler Magnetismus | 55 |
| <i>Magneto-Electricität.</i> | |
| Oersted's Theorie | 55 |
| Sturgeon's Theorie | 56 |
| Pixii's magneto-electrisches Instrument | 56 |
| Erman's Versuche | 60 |
| <i>Thermo-Electricität.</i> | |
| Versuche von Botto | 61 |
| <i>Magnetische Kraft im gewöhnlichen Verhältniss.</i> | |
| Ist. incöercibel | 62 |
| Hoffer's Methode durch Streichen zu magnetisiren | 62 |
| Ueber die Zunahme der magnetischen Polarität mit der Zahl der Streichungen. | 63 |
| <i>Magnetische Phänomene der Erde.</i> | |
| Theoretische Untersuchungen über die magnetische Polarität der Erde | 65 |
| Ueber die Richtung der magnetischen Polarität der Erde von Duperrey | 68 |
| Aenderung der Declination der Magnetnadel durch bewölkten Himmel | 70 |
| Hansteen's Intensitätskarte | 70 |
| Die magnetische Intensität der Erde zurückgeführt auf absolutes Maass | 73 |
| Verbesserte Construction der Inclinationsnadel | 74 |
| Fall-Versuche über die Umdrehung der Erde | 74 |
| <i>Allgemeine physikalische Verhältnisse.</i> | |
| Versuche über Friction | 75 |
| Vorsichtsmaassregeln bei Bestimmung der Elasticität der Körper | 75 |
| Haarröhrchenkraft | 76 |
| Hydrostatische Versuche | 76 |
| Widerstand der Flüssigkeiten gegen die Bewegung von Körpern | 77 |
| Versuche über einen aus einer runden Oeffnung ausfließenden Wasserstrahl | 78 |
| Druck und Friction von Sand | 81 |
| Ueber die Diffusion von Gasen | 81 |
| Ueber die innere Structur der unorganischen Körper | 84 |
| Form der Atome | 87 |
| Ganz neue chemische Theorie | 88 |
| Ueber das Verhältniss des spec. Gewichts der Gase zu bestimmten Proportionen | 89 |
| <i>Metalloide und deren gegenseitige</i> | |
| Phosphor | 93 |
| Phosphorstickstoff | 94 |
| Schwefelphosphor | 97 |

| | Seite |
|---|-------|
| <i>Verbindungen.</i> | |
| <i>Chlor, Brom und Jod</i> , ihre Verbindungen mit Schwefel | 98 |
| Jod, fällbar durch Kohle | 100 |
| <i>Bor und Kiesel</i> , ihre Reduction | 100 |
| <i>Oxyde und Säuren der Metalloide.</i> | |
| <i>Wasser</i> , Funken beim Gefrieren desselben | 100 |
| Seine höchste Dichtigkeit | 101 |
| Spec. Gewicht des Wassergases | 103 |
| Tension des Wassergases bei ungleichen Temperaturen | 104 |
| Hygrometrie | 104 |
| <i>Luft</i> . Eudiometrie | 105 |
| Verbrennung mit erhitzter Luft | 107 |
| <i>Salpetersäure</i> | 108 |
| Verschiedenheit der Wirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure auf organische Stoffe | 109 |
| <i>Stiäkoxyd</i> , Verbindung mit Eisenoxydsalzen | 110 |
| <i>Phosphorsäuren</i> , isomerische | 111 |
| <i>Ueberjodsäure</i> | 113 |
| <i>Borsäure</i> , Zusammensetzung | 113 |
| <i>Kieselsäure</i> , Zusammensetzung | 115 |
| <i>Metalle.</i> | |
| Kalium, Bereitung | 117 |
| Natrium | 118 |
| Antimon, Krystallform | 118 |
| Kermes | 118 |
| Verbindung von Schwefelantimon mit Chlorantimon | 120 |
| Titan, Flüchtigkeit | 120 |
| Goldpurpur | 121 |
| Platin | 122 |
| Platinoxyd | 123 |
| Platinoxydul | 123 |
| Silber, Atomgewicht | 123 |
| Quecksilber, Zertheilung desselben | 124 |
| Zinnober | 124 |
| Schwefelblei | 125 |
| Arseniknickel | 126 |
| Stickstoff-Eisen | 126 |
| Roheisen und Stahl, Analysen derselben | 127 |
| Proportionirtes Kohlenstoffeisen | 130 |
| Schwefeleisen | 131 |
| Cerium, leichte Reductionsart desselben | 131 |
| Cerium, angeblicher Bestandtheil von Meteorsteinen | 132 |
| Mangansuperoxyd, Probe auf dessen Sauerstoffgehalt | 133 |
| Verbindungen von Chlorüren mit Chromsäure | 134 |
| <i>Salze.</i> | |
| Tripel-Cyanüre | 136 |
| Graham's Versuche über phosphors. und arseniks. Salze | 137 |
| Phosphors. u. arseniks. Natron mit Ueberschuß an Basis | 137 |
| Basische Phosphate u. Arseniate von Baryt, Kalk, Silber und Blei | 139 |
| Basisches phosphors. u. arseniks. Kali | 140 |
| Zweifach-phosphors. Natron | 141 |
| Metaphosphate | 143 |
| Borsäure Salze | 144 |

| | Seite |
|---|-------|
| Tellurigsaurer Salze | 146 |
| Chlorsaures Kali | 149 |
| Ueberjodsaures Kali | 150 |
| Ueberjodsaures Natron | 150 |
| Kohlensaures Natron | 151 |
| Phosphorsaurer Baryt | 152 |
| Phosphorsaurer Kalk | 152 |
| Schwefelsaurer Kalk | 153 |
| Kohlensaurer Kalk | 153 |
| Kieselsaurer Kalk | 154 |
| Oxals. u. essigsaurer Kalk mit Chlorcalcium | 155 |
| Doppelsalz von kohlensaurem Zinkoxyd | 156 |
| Salpetersaures Wismuthoxyd, basisches | 157 |
| Quecksilber-Chlorid und Jodid | 158 |
| Ueberjodsaures Silberoxyd | 159 |
| Salpetersaures Platinoxyd | 159 |
| Oxalsaures Platinoxydul | 160 |
| Antimonsuperchlorid | 160 |
| Pulvis Algarothi | 160 |
| Tellur-Haloidsalze | 161 |
| Telluroxyd-Salze | 163 |
| <i>Chemische Analyse.</i> Quantitative Scheidung des Joda von Chlor und Brom | 164 |
| Chlorometrie | 164 |
| Quantitative Bestimmung des Ammoniak | 165 |
| Abscheidung der Phosphorsäure aus Auflösungen von phosphorsaurem Eisen u. phosphorsaurer Thonerde | 166 |
| Scheidung von phosphors. Kalk u. phosphors. Eisen | 167 |
| Trennung des Kohlenstoffs vom Eisen | 167 |
| Eisenoxydul unter Umständen fällbar durch kohlens. Kalk | 167 |
| Trennung von Osmium und Iridium | 168 |
| Arsenik in gerichtlich-medicinischen Fällen | 168 |
| <i>Apparate u. Instrumente.</i> Apparate für hohe Temperatur | 169 |
| Trocken-Apparat | 170 |
| Real'sche Presse | 170 |
| Florentiner Vorlage | 171 |

Mineralogie.

| | | |
|--|---|-----|
| | G. Rose's Elemente der Krystallographie | 172 |
| <i>Neue Mineralien.</i> | Antimonnickel | 172 |
| | Plagionit | 173 |
| | Voltzin | 174 |
| | Melanochoit | 174 |
| | Ledererit | 175 |
| | Brevicit | 176 |
| | Hydroboracit | 176 |
| <i>Früher bekannte, nicht oxydirte Mineralien.</i> | Platin in Europa | 177 |
| | Osmium-Iridium | 178 |
| | Gediegen Iridium | 180 |
| | Gediegen Palladium | 181 |

VII

| | Seite |
|---|-------|
| Kupfer in Meteorsteinen | 181 |
| Tellur Silber | 182 |
| Sternbergit | 183 |
| Berthierit | 183 |
| <i>Oxydirte</i> Opal | 184 |
| <i>Mineralien.</i> Neues Eisenoxydhydrat | 184 |
| Wismuthblende | 185 |
| Rhyakolith und glasiger Feldspath | 186 |
| Leucit und Analcim | 188 |
| Davya ist Nephelin | 188 |
| Cancrinit | 188 |
| Gmelinit | 189 |
| Wollastonit | 189 |
| Uralit | 190 |
| Achmit | 190 |
| Idocras | 191 |
| Pyrop | 191 |
| Thone | 193 |
| Rutil | 193 |
| Borsäure | 193 |
| Kalkspath mit kohlensaurem Kupferoxydal | 195 |
| Kohlensaures Mangan | 195 |
| Vanadinsaures Bleioxyd | 196 |
| Wolchonskoit | 196 |
| Skorodit | 196 |
| Wawellit | 197 |
| Schwefels. Strontian u. schwefels. Kalk | 198 |
| Anhydrit aus der Luft gefallen | 198 |
| Natürlicher Alaun, worin Talkerde und Manganoxydal das Kali vertreten | 198 |
| Natürliches Bittersalz | 199 |
| Natürliches schwefelsaures Eisenoxyd | 199 |
| Schwefelsaures Kupferoxyd | 202 |
| Chondrodit | 202 |
| Flusspath | 202 |
| <i>Ueberreste</i> Petroleum in Steinkohlen | 202 |
| <i>organischer</i> Braunkohle | 203 |
| <i>Stoffe.</i> Erdharz, genannt Ozokerit | 204 |
| Uranelain, mit Schnee aus der Luft gefallen | 205 |

Pflanzenchemie.

| | |
|---|-----|
| <i>Pflanzen-</i> Der Vegetationsprozeß | 207 |
| <i>physiologic.</i> Entwicklung von Essigsäure beim Keimen der Samen und beim Vegetationsprozeß | 207 |
| Essigsäure Bestandtheil lebender Pflanzen | 209 |
| Excretion der Pflanzen | 209 |
| Stickstoff in Samen | 212 |
| Bestimmung des Stickstoffgehalts bei organischen Analysen | 212 |
| <i>Pflanzen-</i> Aepfelsäure | 213 |

VIII

| | Seite |
|---|-------|
| <i>säuren.</i> | |
| Aepfelsaures Silberoxyd | 215 |
| Künstliche Aepfelsäure | 216 |
| Brenzliche Citronensäure und ihr Bleisalz | 218 |
| Nancysäure und Milchsäure identisch | 219 |
| Milchsaure Salze | 224 |
| Milchsäure und Igasursäure identisch | 226 |
| Ameisensäure | 226 |
| Ameisensaures Natron zu Löthrohrversuchen | 226 |
| Benzoesäure | 227 |
| Galläpfelsäure und Gerbstoff | 229 |
| Acide metagallique | 232 |
| Ellagsäure | 232 |
| Tanningensäure und Gerbstoff | 233 |
| Chinasäure | 238 |
| Metamekonsäure | 240 |
| Mekonsäure | 241 |
| Baldriansäure | 241 |
| Baldriansaure Salze | 243 |
| Asparaginsäure und asparaginsaure Salze | 245 |
| Korksäure | 249 |
| <i>Vegetabil-</i> Stickstoffgehalt derselben | 249 |
| <i>sche Salzba-</i> Morphin | 250 |
| <i>sen.</i> Paramorphin | 251 |
| Codéin | 251 |
| Chinin und Cinchonin | 252 |
| Quindin | 253 |
| Delphinin | 253 |
| Staphisain | 255 |
| Veratrin | 256 |
| Sabadillin | 258 |
| Resini-gomme de Sabadilline | 259 |
| Solanin | 260 |
| Atropin | 262 |
| Hyoscyamin | 268 |
| Colchicin | 268 |
| Aconitin | 269 |
| Daturin | 269 |
| Digitalin | 270 |
| Apirin | 271 |
| Fraxinin | 272 |
| <i>Indifferente</i> Zucker, optisches Kennzeichen desselben | 273 |
| <i>Pflanzen-</i> Dextrin | 276 |
| <i>stoffe.</i> Diastas | 281 |
| Bereitung von Dextrin mittelst Diastas | 283 |
| Zucker aus Stärke mittelst Diastas | 284 |
| Nähere Bestandtheile des Dextrins | 284 |
| Jodstärke | 286 |
| Analyse der Stärke | 287 |
| Raspail's Untersuchungen über die Stärke | 289 |
| Zuckerbildung beim Keimen | 290 |
| Mucin | 291 |

| | Seite |
|--|-------|
| Mannazucker | 292 |
| Fette Oele. Palmöl, Bleichung desselben | 292 |
| Oel von Evonymus europaeus | 292 |
| Flüchtige Oele. Versuche über ihre Zusammensetzung | 293 |
| Analyse des Cariophyllins und Nelkenöl-Stearoptens | 294 |
| Analyse des Nelkenöls von Ettling | 295 |
| Senföl | 298 |
| Terpenthinöl | 300 |
| Terpenthinöl-Stearopten | 301 |
| Terpenthin- oder künstlicher Campher | 302 |
| Peücil und Dadyl | 303 |
| Colophon, seine Analyse verglichen mit der des Terpenthinöls | 303 |
| Citronenöl und seine Verbindung mit Salzsäure | 304 |
| Citronyl | 305 |
| Analyse mehrerer flüchtiger Oele | 306 |
| Neue Ansicht über die Zusammensetzung der flüchtigen Oele | 309 |
| Kubeben-Campher | 309 |
| Campher mit Schwefelkohlenstoff | 310 |
| Stearopten aus Melilotus officinalis | 311 |
| Cautschuck | 311 |
| Pflanzenfarben. Indigo | 312 |
| Indigsäure und Kohlenstickstoffsäure | 313 |
| Indigschwefelsäure | 316 |
| Alizarin | 317 |
| Brasilin | 317 |
| Rothe Farbe aus Cactus speciosus | 318 |
| Rothe Farbe aus Brennesseln | 318 |
| Quercitrin | 318 |
| Bitterer Stoff im Wermuth | 319 |
| Eigene Substanz aus Kubeben | 321 |
| Amygdalin | 321 |
| Aesculin | 322 |
| Cusparin | 323 |
| Peucedanin | 323 |
| Santonin | 324 |
| Elaterin | 324 |
| Zerstörungsproducte der Pflanzenstoffe. | |
| Xyloidin | 325 |
| Gährungsproducte. Alkohol | 327 |
| Ein Jodäther | 328 |
| Weinschwefelsaures Ammoniak | 329 |
| Weinphosphorsäure | 330 |
| Mercaptan oder Schwefelalkohol | 331 |
| Thialöl | 343 |
| Ferwesungsproducte. | |
| Moder | 845 |
| Destillationsproducte. Benzin | 345 |
| Fette Säuren mit Kalk destillirt | 353 |
| Margerone | 354 |
| Stearon | 355 |

| | Seite |
|---------------------------|--|
| Oleon | 356 |
| Pittakall | 358 |
| Picamar | 359 |
| Meer | 360 |
| Holzgeist | 362 |
| Paranaphtalin | 362 |
| Naphtalin | 364 |
| Chlornaphtalin | 366 |
| Steinkohlenöl | 368 |
| Petroleum | 369 |
| <i>Pflanzen-Analysen.</i> | Untersuchungen von Pflanzen oder ihren Theilen 369 |

Thierchemie.

| | |
|-----------------------------------|---|
| <i>Bestandtheile des Bluts.</i> | Eiweiß 371 |
| | Blutroth 372 |
| | Fett im Blut 372 |
| | Serolin 372 |
| | Färbung des Bluts durch Salze 374 |
| | Cholera Blut 374 |
| <i>Vermischte Untersuchungen.</i> | Athmen der Wasser-Insecten 374 |
| | Speichel 375 |
| | Speichelstein von einem Esel 377 |
| | Rindvieh-Excremente 377 |
| | Harn 377 |
| | Harnsäure mit zweifach-chromsaurem Kali 378 |
| | Capsula lentis 379 |
| | Concretion auf der Linse eines Pferdes 379 |
| | Milchzucker 380 |
| <i>Krankheitsproducte.</i> | Kruste von Tinea favosa und impetiginosa 380 |
| | Kieselhaltiger Blasenstein von einem Ochsen 380 |
| | Masse im Uterus einer Kuh 381 |
| | Eigener Stoff in Leichen 381 |
| <i>Stoffe von Thieren.</i> | Fischbein 382 |
| | Krystalle von kohlena. Kalk im Gehörorgan der Vögel 382 |
| | Desgl. in den Eiern des Genus Helix 382 |
| | Fischschuppen 383 |
| | Steine im Badeschwamm 384 |

Geologie.

| | |
|---|---|
| | Innere Temperatur der Erde 385 |
| | Hebung von Scandinavien 386 |
| | Knochenhöhlen 389 |
| | Erhebungskrater 390 |
| 4 | Natur der Gase aus den südamerikanischen Vulkanen 391 |
| | Quellen von Paderborn 392 |
| | Phänomen bei artesischen Brunnen 393 |
| | Seen, geologisch betrachtet 394 |
| | Geognostische Karte von Schweden 394 |

Chemie und Physik.

Wilh. Weber, dessen Forschungen in der Akustik auf eine so ausgezeichnete Weise zur klaren Entwicklung dieses Zweiges der Wissenschaft beigetragen haben, hat durch eine Vergleichung der Theorie tönender Saiten und Stäbe mit der von tönenden Pfeifen gezeigt, wie viel noch in der letzteren übrig sei, um sie auf denselben Standpunkt wie die erstere zu bringen *). Bei dieser Gelegenheit brachte er, in Betreff der Theorie für Saiten und Stäbe, mehrere früher nicht beobachtete Umstände in's Klare. Bei tönenden Stäben konnte bis jetzt die Lage der Schwingungsknoten nicht anders als nach den von Chladni gegebenen empirischen Regeln bestimmt werden. Diese gaben aber ein sehr unbestimmtes und unsicheres Resultat, so daß Chladni selbst empfehlen mußte, an einen solchen, zu akustischen Versuchen bestimmten Stab eine weiche Unterlage von Kork oder Kautschuck festzubinden, um einen nur einigermaßen reinen Ton zu bekommen. Weber zeigt, daß Euler eine Gleichung gegeben habe, die für alle Fälle die Lage der Schwingungsknoten zeigt, und die zur Befestigung der Stäbe anwendbar ist, so daß sie reine und

Schall.
Vergleichung
der Theorie
tönender Saiten,
Stäbe
und Blasinstrumente.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 1.

starke Töne geben. Nach dieser Gleichung findet man die Lage der Schwingungsknoten für

den Grundton 0,22440 von jedem Ende

den ersten Falsetton, 0,13205 von jedem Ende
und in der Mitte

den zweiten Falsetton $\left. \begin{array}{l} 0,09435 \\ 0,35535 \end{array} \right\}$ von jedem Ende.

Ferner führt Weber Folgendes als einen Beweis an, welche nützliche Regeln sich aus der Theorie schwingender Saiten für den practischen Gebrauch ableiten lassen:

Wenn eine Saite, wie gewöhnlich, zwischen zwei unveränderlichen Punkten gespannt ist und angeschlagen wird, so nimmt dieselbe zwischen den beiden fixen Punkten eine krumme Lage an, und folglich eine größere Länge, mit der nothwendig eine größere Spannung eintritt. Der Einfluß dieser größeren Spannung muß um so bemerklicher werden, je größere Weite die Schwingungen der Saite haben, und daraus folgt, daß der Ton der Saite, wenn er stark ist, höher sein muß, als wenn er schwach ist. Dieser Unterschied ist besonders dann sehr merkbar, wenn die Spannung der Saite nicht stark ist. Bei den meisten Saiten-Instrumenten ist er indessen für das Ohr nicht bemerklich. Sollte man, sagt Weber, in Zukunft mehr Instrumente nach Art des Kaufmann'schen Harmonichords construiren, wo jede Saite fortönen und jeder Ton für sich anschwellen und abnehmen soll, so würde es zu Dissonanzen führen, wenn man keine Compensation für die mit größeren Schwingungen verbundene größere Spannung eintreten lassen wollte. Diese Compensation bewirkt man dadurch, daß man die Saite in der Art über zwei Stege spannt, daß sie über den einen und unter den anderen weggeht. Die

Kante dieser Stege braucht nicht scharf zu sein, sondern kann rund sein, und wird die Saite angeschlagen, so daß die Schwingung in einer auf die Stege verticalen Ebene geschieht, so wird sich bei großen Schwingungen ein Stück der Saite auf dem Stege abwickeln, die schwingende Saite dadurch verlängert, und die Spannung damit verringert werden. Dadurch aber wird die Schwingungsdauer der Saite vergrößert, welche durch die größere Spannung verkleinert worden war, und es bedarf nun keiner schweren Berechnung, um die Verhältnisse zu finden, unter denen sich beide Einflüsse compensiren, und unter denen diese Correction practisch anwendbar ist.

Im Jahresbericht 1831, p. 1., gab ich Weber's einfache Ansichten über die sogenannten Tartinischen oder Combinations-Töne an, und im Jahresbericht 1834, p. 3., erwähnte ich der von Hällström mit der Orgel der Domkirche zu Åbo angestellten Versuche, deren Resultat mit Weber's Ansichten nicht zu harmoniren schien. Weber gibt einen Wink, wie dieß künftig vielleicht zu erklären sei, ohne die einfache Grundansicht von der Entstehung dieser Töne zu widerlegen. Durch neue Forschungen überzeugte er sich, daß eine und dieselbe Saite (ohne Rücksicht auf Falsettöne) nicht bloß einen Grundton, sondern zwei und vielleicht auch mehrere gibt, die aber nicht unterscheidbar sind. Wenn diese Töne zugleich hervorgebracht werden, so bringen sie auf das Gehör die üble Wirkung hervor, die man mit Unreinheit zu bezeichnen pflegt. Warum diese von der Theorie nicht im Voraus bestimmt worden seien, hat darin seinen Grund, daß in der Theorie die Saiten als vollkommen heugsame Körper-Fäden betrachtet werden, als Körper, wie sie

Theorie einiger akustischen Instrumente. von einem, von älteren Physikern angenommenen, theoretischen Prinzip ausgeht, daß nämlich der Schall die Wirkung des Zitterns der Molecule oder kleinsten Theilchen des tönenden Körpers sei, und nicht, wie neuere Naturforscher (Chladni, Weber) annehmen, in der Total-Vibration des tönenden Körpers bestehe. Als einen Grundversuch zur Stütze seiner Ansicht führt Pellisor folgenden an: Läßt man eine der längeren Saiten eines Klaviers dadurch tönen, daß man sie in der Mitte mit den Fingern kneipt, so hört sie bald auf zu tönen, ungeachtet sie noch linienbreite Vibrationen macht; dagegen aber wird der Ton der Saite durch einen Tangent-Schlag ganz stark, obgleich die Vibrationen eine kaum meßbare Weite haben. — Die Grenzen dieses Berichts gestatten nicht, in die theoretische Discussion einzugehen, in Betreff deren ich auf die Arbeit selbst verweise, die man gewiß nicht ohne Interesse lesen wird, aus welchem Standpunkt man auch die Theorie betrachten mag.

Licht.
Einwendungen gegen die Undulations-theorie.
Brewster's Linien im prism. Farbenbild von Licht, das durch gewisse Gase gegangen.

Bei Fortsetzung seiner wichtigen Untersuchungen über das Licht hat Brewster *) eine sehr sonderbare Thatsache entdeckt, die er schon bei der Zusammenkunft der englischen Naturforscher in Oxford im Juni 1832 mittheilte, die aber erst im Laufe von 1833 durch einen Bericht von Miller, der die Versuche wiederholte, allgemeiner bekannt geworden ist. Dieses Factum besteht darin, daß das prismatische Farbenbild von dem Licht, welches durch salpetrig-saures Gas hindurchgegangen ist, von einer Menge schwarzer Linien gestreift wird. Miller stellte den Versuch auf folgende Weise an: das Licht einer Argand'schen Lampe wurde zuerst durch eine mit sal-

*) Poggend. Annal. XVIII. 386.

petrigsaurem Gas gefüllte Flasche, und dann durch eine mit Wasser gefüllte Glasröhre geleitet, um das Licht in einem zu einer Linie ausgezogenen Focus zu bekommen. Die so hervorgebrachte Lichtlinie wurde mit einem Prisma mittelst eines Fernrohrs betrachtet, welches auf eine solche Weise an das Prisma befestigt war, daß die einfallenden Strahlen mit der vorderen Fläche des Prismas denselben Winkel, wie die ausgehenden mit der hinteren Seite, machten. Auf diese Weise zeigte nicht allein das Gas von salpetriger Säure, sondern auch das von Brom, Jod und Chloroxyd diese schwarzen Linien. Wurde die Luft in der Flasche mit ganz wenig Bromgas gefärbt, so zeigte sich das ganze Farbenbild ununterbrochen von mehr als 100 gleich dicken und gleich weit von einander entfernten Linien gestreift. Bei Vermehrung des Bromgases in der Flasche, verschwand das blaue Ende des Farbenbildes, und die schwarzen Linien wurden in dem rothen stärker. Mit Jodgas zeigte sich dasselbe Phänomen; allein die Dichtigkeit des Jodgases schien auf die sichtbare Ausdehnung des Farbenbildes keinen merklichen Einfluß auszuüben. Im Farbenbild vom Chloroxydgas waren breite Linien mit unregelmäßigen Zwischenräumen sichtbar; von Chlorgas wurde ein Farbenbild erhalten, welches das blaue Ende nicht hatte, ohne daß eine Linie sichtbar wurde. Diese Linien entstehen dadurch, daß hier kein Licht hindurchgeht; allein die Ursache dieser abwechselnden Ableitung von Licht ist bis jetzt nicht einzusehen.

Brewster ist hierdurch veranlaßt worden, dieses Factum, in Verbindung mit mehreren anderen, zu einem Einwurf gegen die Undulationstheorie zu gebrauchen *).

*) Poggend. Annal. XVIII. 380.

wie Brewster, verdienen alle Aufmerksamkeit, selbst wenn man sich nicht geneigt fühlt, seine Ansichten in ihrer ganzen Ausdehnung zu theilen. Ich werde daher seine Einwürfe mit seinen eigenen Worten hier wiederholen:

»Dafs die Undulationstheorie als *physikalische* Vorstellung der Lichterscheinungen mangelhaft sei, ist selbst von ihren aufrichtigeren Anhängern zugegeben worden; und dieser Mangel, in so weit er sich auf die Lichtzerstreuungskraft der Körper bezieht, hat Sir John Herschel als einen »*der furchtbarsten Einwürfe*« bezeichnet. Dafs sie, als physikalische Theorie noch anderen Angriffen ausgesetzt sei, werde ich nun zeigen, und ich will es dabei der Aufrichtigkeit der Leser überlassen, zu entscheiden, ob sie mehr oder weniger furchtbar als die bereits angegebenen sind.«

»Zufolge der Undulationstheorie besteht das Licht aus Schwingungen eines ausserordentlich lockeren und elastischen Mittels, Aether genannt, welches alle Räume durchdringt, also auch im Innern aller lichtbrechenden Substanzen vorhanden ist, doch hier mit geringerer Elasticität, und zwar mit der schwächsten in den brechbarsten von ihnen.«

»Wie in dem Ton die Höhe durch die Schnelligkeit der Luftpulse bedingt wird, so bedingt beim Licht die Schnelligkeit der Aetherpulse die Farbe. Allgemein gesprochen, weicht, nach dieser Theorie, das Licht vom Schall nur darin ab, dafs die Undulationen beider in Mitteln von sehr verschiedener Elasticität vollzogen werden.«

»Lassen wir weifses Licht durch eine Schicht von durchscheinendem *natürlichen Opertment* gehen, so dünn wie sie abgelöst werden kann, so wird das Licht hell grüngelb, und untersuchen wir es mit einem

Prisma, so finden wir, daß es keine *violetten* Strahlen enthält. Hieraus folgt — und so findet es sich auch wirklich beim Versuche, — daß diese durchscheinende Schicht *absolut undurchsichtig* für violettes Licht ist, keinem Strahle dieser Art den Durchgang gestattet. Nun enthält diese Schicht Aether, welcher durch *rothes, gelbes* und *grünes* Licht leicht in Schwingung versetzt wird, für die Undulationen des violetten Lichts aber, welche sich von den übrigen nur durch ihre Länge unterscheiden, durchaus unbeweglich ist.«

»In anderen Substanzen schwingt der Aether nur für *violettes* Licht, in anderen nur für *grünes*; erstere werden für alle rothen, letztere für alle violetten absolut opak sein.«

»Eine noch bestimmtere Wirkung auf das Licht übt das merkwürdige Doppelsalz von *oxalsäurem Chrom-(oxyd?)-Kali* aus, von denen ich einige Krystalle Herrn William Gregory verdanke. Während es bei gewisser Dicke für alle Strahlen, mit Ausnahme der rothen, durchaus opak ist, ist es auch opak für einen bestimmten, genau in der Mitte des rothen Raums liegenden Strahl. Das will sagen, es ist vollkommen durchsichtig, oder gestattet dem Aether freie Undulationen erstlich für einen *rothen* Strahl, dessen Brechverhältniß in Flintglas 1,6272 ist, und zweitens für einen andern *rothen* Strahl, dessen Brechverhältniß 1,6274 ist; während es durchaus undurchsichtig ist, oder dem Aether durchaus keine Undulationen gestattet für einen *rothen* Strahl von *dazwischenliegender Brechbarkeit*, nämlich dem Brechverhältniß 1,6273!«

»Erwägen wir, daß grünes Licht durch eine so dichte Substanz, als ein dünnes Goldblättchen ist, in Menge durchgeht, und daß Metallsalze von großer

Dichtigkeit dem Licht einen eben so freien Durchgang gestatten, als Wasser und selbst atmosphärische Luft; so können wir die eben erwähnte Erscheinung nicht davon herleiten, daß die Theilchen des Körpers der freien Bewegung des zwischen ihnen befindlichen Aethers etwa einen mechanischen Widerstand entgegensetzen. Doch selbst, wenn wir uns, durch einige neue Voraussetzungen, bei dichten Körpern dieses Grundsatzes zu unseren Gunsten bedienen wollten, so wäre er doch nicht mehr anwendbar auf jene seltsamen Erscheinungen, welche ich in dem Absorptionsvermögen des salpetrigsauren Gases entdeckt habe.«

»Wenn wir Licht durch eine sehr dünne Schicht dieses Gases gehen lassen, so giebt es nicht weniger als *zweitausend* verschiedene Portionen des einfallenden Bündels, welchen das Gas den Durchgang durchaus verweigert, während es andere zweitausend Portionen ungehindert durchläßt; und, was eben so seltsam ist, derselbe Körper übt im flüssigen Zustande keine solche Kraft aus, sondern läßt alle jene *zweitausend* Portionen, welche das Gas zurückhielt, frei hindurchgehen. In der Flüssigkeit undulirt also der Aether mit Leichtigkeit für alle Strahlen; in dem Gase dagegen, wo wir glauben sollten, der Aether wäre darin in einem viel freieren Zustande vorhanden, hat derselbe nicht die Macht, die Undulationen von *zweitausend Portionen* des weißen Lichts hindurchzulassen.«

»Unter den verschiedenen Erscheinungen des Schalls finden sich keine analogen Thatsachen, und wir können uns kaum ein elastisches Medium vorstellen, so sonderbar beschaffen, daß es solche ausserordentliche Vorgänge zu zeigen vermöchte. Denkbar wäre wohl ein Medium, das hohe Töne durch-

liese, tiefe dagegen auffinge; aber unbegreiflich ist es, wie ein Medium zwei in Höhe wenig unterschiedene Töne durchlassen, und doch einen Ton von dazwischenliegender Höhe zurückhalten könnte.“

Dies sind die von Brewster gemachten Einwürfe. Alle Thatfachen, die nicht in die großen theoretischen Ansichten der Wissenschaft passen, sind von besonderem Werth, und verdienen hervorgehoben und ein Augenmerk des Forschers zu werden. Sie sind entweder von der Art, daß sie der Theorie geradezu widerstreiten, die alsdann einer anderen weichen muß, in welche auch das neue Factum paßt; oder auch von der Art, daß, wiewohl sie keine Beweise gegen das Grundprinzip der Theorie enthalten, man doch nicht einsieht, wie sie davon abzuleiten wären, und wenn sie einmal richtig verstanden werden, sie entweder die angenommene Theorie widerlegen, oder neue Grundpfeiler für sie werden. So scheint es sich im vorliegenden Falle zu verhalten. Bei einer solchen Gelegenheit darf der neuen Thatfache für den Augenblick kein größeres Stimmrecht eingeräumt werden, als sie hat. Ihre Erklärung vorläufig zu suspendiren, ist dabei öfters das Richtigste, denn was ein individuelles Vermögen nicht zu erforschen vermag, erklärt ein Anderer, wie wir weiter unten aus einem Beispiel von demselben Gegenstand sehen werden, und was die Kenntnißstufe einer Zeit nicht zu begreifen gestattet, wird von der einer anderen Zeit verstanden. — Brewster hat nicht diesen Mittelweg eingeschlagen. „Aus diesen Gründen,“ sagt er, „habe ich bis jetzt noch nicht gewagt, vor dem neuen Altare niederzuknien, und ich muß selbst bekennen, an der nationalen Schwäche zu leiden, welche mich antreibt, den fallenden Tempel, der einst Newton's Werkstätte war, zu ver-

ehren und zu stützen.« Der neue Altar ist hier die Undulationstheorie, und der fallende Tempel die Emanationstheorie. Diefs hat von Seiten Airy's *) eine, in Form eines Briefes, an Brewster gerichtete Vertheidigung der Undulationstheorie veranlaßt, worin ersterer auf eine sehr geistvolle und gründliche Weise die Vorzüge dieser Theorie vor der Emanationstheorie auseinandersetzt, worin er zeigt, wie viele, nach der letzteren nicht begreifliche Erscheinungen von der ersteren *a priori* bestimmt und von der Erfahrung nachher vollkommen bestätigt worden sind, wenn auch die Dispersion, und die von Brewster angeführten Thatsachen bis jetzt noch eine Ausnahme machen. — Einen Umstand läßt jedoch Airy dabei unberührt, nämlich den angenommenen Aether; denn die Undulationstheorie besteht aus zwei Momenten, der Undulationslehre, oder der Erklärung des inneren Verlaufes der Lichtphänomene, die vollkommen mathematisch wahr sein kann, und der Annahme eines besonderen Körpers, des Aethers, in welchem die Undulationen oder Schwingungen vor sich gehen. Die letztere Annahme möchte vielleicht Modificationen erleiden, die auf die Lehren der ersteren keinen Einfluß haben. Vergleicht man die Theorie des Schalls mit der des Lichts, so zeigt sich sogleich der Unterschied, daß keine besondere Materie angenommen zu werden braucht, welche die Ursache der tönenden Schwingungen ist. Verwebt man ferner die Theorie des Lichts mit der der Wärme, welche beide gewiß nicht von einander getrennt werden dürfen, so findet man bald die Unzulänglichkeit des für die Hypothese geliehenen Aethers.

*) Poggend. Annal. XXIX. 329.

Durch eine Vergleichung des Verlaufs von akustischen und von Licht-Undulationen hat Herschel*) die Möglichkeit von akustischen Erscheinungen, die der Lichtabsorption in den optischen analog wären, zu zeigen gesucht.

Potter**) hat einen Versuch angestellt, in welchem ihm die Richtung der durch Interferenz entstandenen Säume von Licht, welches durch ein, in einer gewissen Stellung befindliches Prisma gegangen war, mit den Berechnungen von der Undulationstheorie ganz unvereinbar zu sein schien. Dieser Versuch ist, als Einwurf gegen die Undulationstheorie betrachtet, der Gegenstand einer besonderen Prüfung sowohl von Hamilton***) als von Airy†) geworden, wobei diese, und namentlich der letztere, zeigen, daß der von Potter angegebene Versuch in vollkommener Uebereinstimmung mit der Undulationstheorie ist, wenn diese von ihrem richtigen Standpunkt aus betrachtet wird.

Nach allen diesen, die Theorie des Lichts betreffenden Umständen, komme ich auf Brewster's Versuche über die Linien im Farbenbilde zurück. Brewster beschreibt seinen eigenen Versuch folgendermaßen ††): Als er durch ein Prisma von Steinsalz mit dem weitesten Brechungswinkel (fast 78°) das durch eine dünne, nur blaß strohgelb gefärbte Schicht von salpetrigsaurem Gas geleitete Licht einer Lampe betrachtete, war er verwundert, das Farbenbild von hunderten von Linien in die Queere durch-

Potter's
Einwürfe gegen die Undulationstheorie.

Absorptionsvermögen verschiedener durchsichtiger Media.

*) Phil. Mag. and Journ. VII. 401.

**) Poggend. Annal. XXIX. 305. Note.

***) A. a. O. 316. 323. 328.

†) A. a. O. 304. 329.

††) Edinb. new Phil. Journ. XVI. 187.

schnitten zu sehen, die weit deutlicher waren, als die von Fraunhofer entdeckten. Diese Linien waren am dunkelsten und schärfsten in dem violetten und dem blauen Raum, schwächer in dem grünen, noch schwächer in dem gelben, und am schwächsten in dem rothen. In dem Maafse, als die Farbe des Gases dunkler gemacht wurde, wurden die Linien nach dem rothen Ende zu immer deutlicher, und nahmen gegen das violette an Breite zu, indem sie zeigten, dafs abnehmend von dem violetten Ende eine allgemeine, und von der Mitte einer jeden Linie, nach deren beiden Seiten zu, eine partielle Lichtabsorption Statt fand. Durch Zufügung neuer Portionen von salpetriger Säure die Farbe so tief zu bekommen, dafs die Linien in dem rothen deutlich wurden, wollte nicht glücken; allein Brewster fand, dafs die Farbe des Gases durch Erhitzen tiefer wird, und auf diese Weise konnte er jede Linie im Roth deutlich sichtbar erhalten. Dabei fand er, dafs Luft, mit so wenig salpetrigsaurem Gas vermischt, dafs es kaum sichtbar war, nach starkem Erhitzen bluthroth wurde, und dafs ein bei $+16^{\circ}$ blafsgelbes Gas durch Hitze so absolut schwarz gemacht werden konnte, dafs kein Strahl der klarsten Sommersonne hindurchzudringen vermochte *). Vermittelst einer eigenen Vorrichtung berechnete Brewster die Anzahl dieser Linien im Spectrum, und fand deren 2000, während Fraunhofer im Sonnen-Spectrum nur 654 fand. Brewster hält diese letzteren und die von

*) Der Versuch wird ohne Gefahr vor einer möglichen Zersprengung angestellt, wenn man das Gas in ein Glasrohr einschließt, das man zuschmilzt, dieses dann in ein Futteral von Eisenblech einschließt, welches der Länge nach zwei schmale, gegen einander über befindliche Einschnitte zum Hindurchsehen hat, in welchem Futteral alsdann das Glasrohr erhitzt wird.

ihm entdeckten Linien für identische Phänomene, indem die Frauenhofer'schen Linien durch das Absorptionsvermögen der Bestandtheile der Luft verursacht würden. Durch häufig wiederholte Versuche über die letzteren Linien fand er dieselben nach ungleichem Zustande der Atmosphäre verschieden *). Stets fand er sie am deutlichsten und im Maximum, wenn sich die Sonne klar unter den Horizont senkte. — Brewster schlägt vor, die Linien im Farbenbilde von salpetrigsaurem Gas zur Bestimmung des Dispersionsvermögens der Körper zu gebrauchen, wozu sich die Frauenhofer'schen weniger bequem anwenden lassen.

Vor einigen Jahren entdeckte Drummond, daß beim Erhitzen von kaustischer Kalkerde in einem brennenden Strahl von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, oder in der durch Sauerstoffgas angefachten Alkoholflamme, eine Lichtentwicklung Statt findet, die alles durch Verbrennung hervorgebrachte Licht übertrifft, und daher zu Signalen anwendbar ist. Daniell **) hat eine Art Knallgasgebläse eingerichtet, mittelst dessen eine breitere Flamme als mit dem gewöhnlichen erhalten werden kann. Es besteht in einem doppelten Hahn, welcher einen Behälter mit Kohlenwasserstoffgas (Coalgas) mit einem Sauerstoffgas-

Sonnenlicht
durch Fener-
licht nach-
geahmt.

*) Brewster fügt die Vermuthung hinzu, daß Verschiedenheiten in der Sonnenatmosphäre und in dem Verbrennungsprozeß, der das Sonnenlicht hervorbringe, ebenfalls darauf influiren. Da man indessen noch keinen entscheidenden Beweis hat, daß die Sonne von einer Atmosphäre umgeben ist, und da Licht und Wärme, d. h. Glühungsphänomene, durch viele andere Ursachen als Verbrennung hervorgebracht werden können, so möchte eine solche Vermuthung gegenwärtig noch zu unbegründet erscheinen.

**) Phil. Mag. and Journ. II. 57.

behälter verbunden, und so eingerichtet ist, daß das Sauerstoffgas durch eine Röhre herausgelassen wird, welche auswendig von dem Rohr umgeben ist, durch welches das brennbare Gas ausströmt. Die Gase vermischen sich dann erst vor dem Zapfen, und ohne die geringste Gefahr kann man eine beliebig große Feuermasse machen. In dieser Flamme erhitzte Daniell ein Stück kaustischer Kalkerde, das in dem Focus eines Brennspiegels stand, und erhielt dabei ein so farbloses und glänzendes Licht, wie das Sonnenlicht, dessen Strahlen, durch ein gewöhnliches Brennglas concentrirt, Phosphor entzündeten und Chlorsilber schwärzten, zum Beweise also, daß das gewöhnliche Feuer dem Sonnenlicht um so näher kommt, je höher seine Intensität gesteigert wird.

Stark monochromatisches Licht.

Im Jahresbericht 1831, wurde ein Versuch von Brewster, zur Hervorbringung eines stark monochromatischen Lichts angeführt, der aber einen eigenen Apparat erforderte. Ein weit einfacheres Verfahren ist von Talbot angegeben worden *). Man legt ein Stück Kochsalz auf den Docht einer Spirituslampe, zündet diesen an, und leitet aus einem Sauerstoffgasbehälter einen Strom von Sauerstoffgas auf das Salz, so daß sich das Gas um dasselbe herum vertheilt, wodurch eine intensive Flamme von einem einfarbigen gelben Licht entsteht. Roth erhält man durch Anwendung von Chlorstrontium statt des Kochsalzes.

Strahlenbrechung in kry-
stallisirten
Körpern.

Versuche über Phänomene der Strahlenbrechung, d. h. der Polarisation des Lichts bei seinem Durchgang durch krystallisirte Körper, und die daraus abgeleiteten theoretischen Folgerungen sind von Ham-
mil-

*) Phil. Mag. and Journ. III. 35.

milton *) und von Lloyd **) bekannt gemacht worden; allein es ist unmöglich, mit nur einiger Klarheit die Resultate ihrer Arbeiten mitzutheilen, ohne in weitere Einzelheiten einzugehen, als es das Gebiet und die Natur dieses Berichtes gestattet, so dafs ich genöthigt bin, auf die Arbeiten selbst zu verweisen.

Marx ***) hat gezeigt, dafs im Topas die relative Lage der optischen Axen durch Wärme verändert werde, wobei er zugleich beobachtete, dafs zwischen dem farblosen Topas und dem gelben oder rothen eine Verschiedenheit der Winkel, welche die optischen Axen mit einander machen, Statt findet.

Von Brewster †) sind verschiedene Lichtphänomene beim Auge untersucht worden. Sieht man durch eine schmale, z. B. 0,02 Zoll weite, Oeffnung nach einem hellen Feld, z. B. nach dem stark erhellten Himmel oder einer Lichtflamme, so sieht man darin eine Menge schwarzer Linien, die mit der Oeffnung parallel laufen und stellenweise abgebrochen sind. Man kann dies auf mehrfache Art abändern, man braucht z. B. nur einen Kamm zu nehmen, und zwischen seinen Zähnen hindurchzusehen, oder zwei Kämmen in ungleicher Richtung über einander zu legen. Die dabei entstehenden falschen Bilder rühren, nach Brewster, von durch das Licht hervorgerufenen Undulationen in der Retina her, die eine Art Interferenz-Phänomen erzeugen, ganz so wie die, woraus das Licht selbst besteht. — Eine fast gleiche

Physiologische Lichtphänomene, z. Retina.

*) Report of the first and second Meetings of the British Association for the advancement of Science, pag. 545.

**) Phil. Mag. and Journ. II. 112. 207.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 141.

†) Poggend. Annal. XXVII. 490. XXIX. 339.

Berzelius Jahres-Bericht XIV.

Erklärung wird auch von Baumgartner *) gegeben. Die Strahlen, die entstehen, wenn man einen stark erleuchteten, entfernten Punkt sieht, wenn man z. B. durch eine, in einem dunklen Grunde befindliche feine Oeffnung nach der Sonne, oder wenn man das von einer Thermometerkugel zurückgeworfene Bild der Sonne sieht, haben, nach Brewster, ebenfalls in solchen, in der Retina entstehenden Undulationen ihren Grund, so wie die, die Strahlen häufig umgebenden Regenbogenfarben in den erwähnten Interferenzen. Smith hatte beobachtet, daß wenn man einen dicht vor und zwischen beide Augen gehaltenen schmalen Streif von weißem Papier auf die Weise betrachtet, daß er doppelt erscheint, und man dem einen Auge eine Lichtflamme nähert, das mit diesem Auge gesehene Bild grünlich, das mit dem anderen Auge gesehene aber röthlichweiß erscheint. Brewster zeigt, daß diese Erscheinung, die Smith durch eine neue Gehirnfuction zu erklären suchte, zu derselben Klasse gehört, indem nämlich die Netzhaut rund um die von der Lichtflamme am stärksten erleuchtete Stelle in dem Grade für anderes Licht weniger empfindlich ist, als dieses in die Nähe dieser Stelle fällt, und die Empfindlichkeit für das in dem Feuerlicht vorherrschende rothe Licht verliert, während dagegen das vor der Flamme geschützte Auge, welches nun dadurch empfindlicher als das andere ist, den Papierstreifen mit der in der Lichtflamme vorherrschenden Farbe sieht. Wiederholt man dagegen den Versuch mit Tageslicht, statt mit Feuerlicht, so wird der Papierstreifen in dem erleuchteten Auge blau, und in dem geschütz-

*) Dessen Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. II. 236.

ten weiß, zum Beweis, daß es hier nicht auf Complementfarben ankommt.

Untersuchungen ähnlicher Art sind auch von Plateau *) angestellt worden; in seiner Erklärung geht er von anderen, aber, sehr annehmbaren Prinzipien aus. Um aber seine Ansichten allgemein falsch machen zu können, würde eine ohne Zeichnungen schwer zu verstehende und weit detaillirtere Darstellung, als der Raum hier gestattet, erforderlich sein, weshalb ich mich genöthigt sehe, auf die Abhandlung zu verweisen.

Brewster **) hat gezeigt, daß die leuchtende Stelle im Innern des Auges der Thiere, welche man Tapetum lucidum nennt, und die so lebhaftes grünes und rothes Licht reflectirt, diese Eigenschaft durch Trocknen verliert, indem sie dabei schwarz wird, sie aber durch Aufweichung wieder erlangt. Er hatte Gelegenheit dieß zu beobachten, nachdem sie in getrocknetem Zustande 20 Jahre lang aufbewahrt worden war. Das Schwarz geht sehr rasch in ein lebhaftes Blau, das Blau in Grün, und dieses in Grüngelb über. Es ist dabei bemerkenswerth, daß die so hervorgerufenen Farben, ungeachtet sie, dem Ansehen nach, von gleicher Natur, wie die von dünnen Schichten oder Scheiben sind, unmittelbar von Schwarz in Blau und zu Grün der zweiten Ordnung übergehen, und alle zwischenliegende Farben der ersten Ordnung überspringen; ein Verhältniß, dessen Erforschung Brewster zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen beabsichtigt.

b. Tapetum
lucidum.

Brewster ***) hat ferner den Krystallkörper

c. Krystall-
körper.

*) Annales de Chimie et de Physique. LIII. 386.

**) Phil. Mag. and Journ. III. 288.

***) Proceedings of the Roy. Soc. Lond. 1832 — 33. No. 13.
p. 194.

von Fischen, namentlich vom Kabeljau, untersucht. Er hat die Form eines Sphäroïds, dessen Axe mit der Sehaxe des Auges zusammenfällt. Er ist in einer sehr dünnen Kapsel eingeschlossen, und besteht aus einem harten Kern, umgeben von einer weicheren Masse. Der Kern ist aus regelmässigen, durchsichtigen Lamellen von gleicher Dicke und vollkommen glatten Flächen zusammengesetzt, welche letztere dasselbe Farbenspiel wie Perlmutter, oder wie es auf fein gestreiften Flächen entsteht, darbieten. Diese Streifen haben eine solche Richtung, daß sie von dem Aequator aus, wo ihr gegenseitiger Abstand am grössten ist, gegen die Pole zu convergiren und die Ränder der Fasern in den Lamellen zeigen. Obgleich diese Fasern so fein sind, daß sie mit den besten Microscopen nicht zu sehen waren, so glaubte er doch den Verlauf und die Endigungsweise derselben, vermittelst der durch Interferenz entstehenden, reflectirten prismatischen Bilder eines leuchtenden Gegenstandes, auszumitteln. Diese Methode gewährte auch ein Mittel zur Bestimmung des Durchmessers der Fasern auf jedem beliebigen Punkt des Sphäroïds. Die gleichförmige Verbreitung des durch die Lamellen gebrochenen Lichtes, und die Deutlichkeit der reflectirten Bilder zeigen, daß diese Fasern nicht cylindrisch, sondern vollkommen platt sind, und allmählig an Breite vom Aequator nach den Polen der Linse zu abnehmen. Ihre Dicke beträgt höchstens $\frac{1}{3}$ der Breite, welche zunächst dem Aequator, in den äußersten Schichten, ungefähr einen 5500 Theil eines englischen Zolls beträgt.

Die Beobachtung noch einer anderen optischen Erscheinung, die sich beim Hindurchsehen durch eine dünne Scheibe einer solchen Linse zeigte, nämlich

die Erscheinung zweier breiten und blassen prismatischen Farbenbilder, die in einer Linie senkrecht auf die gestellt sind, welche die gewöhnlichen gefärbten Bilder verbindet, leitete Brewster weiter zu entdecken, auf welche Weise diese Fasern oder Bänder seitwärts zusammen verbunden sind, so daß sie eine zusammenhängende sphärische Fläche bilden können. Indem er eine gut präparirte Lamelle unter einem stark vergrößernden Microscop betrachtete, sah er, daß sie vermittelt feiner, in einander greifender Zähne mit einander verbunden waren. Die Breite und Länge eines jeden Zahns betrug ungefähr den fünften Theil der Breite der Faser, aber alle zusammenliegenden Flächen befanden sich in einem optisch vollkommenen Contact. Dieses gezähnte Gefüge fand Brewster in den Linsen aller von ihm untersuchten Fische. In der Linse des Kabeljau's hatte jede Faser 12,500 Zähne; und da die Linse 5 Millionen Fasern enthält, so wird die Anzahl sämtlicher Zähne 62,500 Millionen.

Eine gleiche Construction findet sich bei den Vögeln; bei den Säugethieren aber fand sie Brewster nicht, auch nicht bei den Walen; bei zwei Eidechsen und dem Ornithorhynchus dagegen fand er sie. Er geht dabei in einige Einzelheiten ein, in Betreff der doppelt strahlenbrechenden Structur in der Linse des Kabeljau's und einiger anderer Thiere, worin einige besondere Varietäten vorkommen, hinsichtlich der relativen Lage der Schichten, welche positive oder negative doppelte Refractionen geben.

Ein recht interessantes und wirklich Bewunderung erregendes optisches Spielwerk ist im verflossenen Jahre in den Handel gekommen, ohne daß eine wissenschaftliche Mittheilung darüber vorausge-

Stampfer's
stroboskopische
Scheiben.

gangen war *). Es sind dies die stroboskopischen Tafeln von Stampfer, die sich auf ein ähnliches Prinzip, wie die sogenannten traumatoskopischen Figuren, gründen. Mit diesen Tafeln wird bezweckt, in dem Auge den Eindruck mehrerer auf einander folgender Figuren auf eine solche Weise zu vereinigen, daß sie eine zusammenhängende Handlung oder Bewegung vorstellen, wie z. B. in Drehung befindliche Räder, Personen die gehen, springen, Wasser pumpen, sägen u. dgl. Eine Tafel stellt eine gewisse Handlung vor. Die Tafel ist zirkelrund und dreht sich um den Mittelpunkt des Kreises. Die Handlung ist in 8 bis 10 Stellungen oder Acte getheilt, wovon eine jede von einer besonderen Person vorgestellt wird. Will man z. B. einen Mann vorstellen, der sich bückt, so ist die erste Stellung ein gerade stehender Mann, in der zweiten hat er eine kleine Biegung, in der dritten noch mehr, und so fort bis zur 6ten, wo er die größte Biegung hat; die 4 folgenden richten sich wieder auf, so daß die 5te und 7te, die 4te und 8te, die 3te und 9te, und die 2te und 10te Figur dieselbe Stellung haben. Zwischen jede dieser Figuren ist am Umkreise der Scheibe eine längliche Oeffnung von $\frac{3}{4}$ Zoll Länge und $\frac{1}{4}$ Zoll Weite, in einer mit den Radien der Scheibe parallelen Richtung und in gleicher Entfernung vom Mittelpunkt angebracht. Hält man das Bild vor einen Spiegel und läßt die Tafel sich um ihren Mittelpunkt schwingen, indem

*) Plateau erklärt in den Annales de Ch. et de Ph. LIII. 304, die erste Idee hierzu gegeben zu haben; er nennt es Phenakistiskop, und sagt, er habe seine Idee im Juniheft 1833 der Corresp. math. et physique de l'Observatoire de Bruxelles mitgetheilt. — Diese Tafeln waren indessen schon zu Anfang August 1833 hier in Stockholm zu sehen.

man sie durch die vor dem Auge vorbeilaufenden Oeffnungen betrachtet, so sieht man von einer jeden der Figuren die beabsichtigte Handlung ausführen, man sieht in dem oben erwähnten Beispiel die Figur sich beständig bücken, mit einer Geschwindigkeit, die von der Umdrehungs-Geschwindigkeit der Scheibe abhängt. Diese Täuschung beruht darauf, daß die Scheibe zwischen jeder Oeffnung verdeckt wird, während das Bild weiter geht und bis die nächste Stellung an die Stelle der ersten getreten ist. Da der Eindruck des Bildes der zuerst gesehenen Figur im Auge bleibt, bis sich das nächste auf derselben Stelle im Auge malt, so entsteht eine scheinbar zusammenhängende Vorstellung von einem Bilde, das sich bewegt. Um aber die Illusion vollständig zu machen und das Bild mit scharfen Conturen zu erhalten, ist unbedingt nöthig, daß jeder Theil der Figuren, der nicht in Bewegung sein soll, sich in absolut gleichem Abstände von dem Mittelpunkt der Scheibe und von der Oeffnung in der Peripherie befinde, und außerdem, daß alle Figuren gleiche GröÙe und Farbe haben, so daß sie auf der Retina genau dieselbe Stelle, wie derselbe Theil des verschwundenen Bildes, einnehme; denn im entgegengesetzten Falle würden die Conturen unregelmäßig und das Bild zitternd werden. Wie das Kaleidoscop wird dieses Spielwerk ebenfalls eine Curiosität für die physikalischen Kabinete werden.

Es sind mehrere Versuche, die Intensität des Lichts durch verschiedene photometrische Methoden zu bestimmen, bekannt gemacht worden. De Maistre *) legt zwei gleichförmige, stark spitzwinklige Prismen auf einander, so daß sie eine ebene Scheibe

Photometer.
a. De Maistre's.

*) Poggend. Annal. XXIX. 187.

bilden. Das eine Prisma ist von dunkelblauem Glase, und da, wo der scharfe Winkel desselben auf der Basis des weissen Prisma's liegt, ist der Durchmesser des blauen Glases äusserst gering, und nimmt dann beständig zu, bis da, wo die Schneide des weissen Prisma's auf der Basis des blauen liegt. Durch Vergleichung der ungleichen Stellen des Prisma's, wo das Licht aufhört, sichtbar hindurchzukommen, erhält man eine Vergleichung zwischen ungleich intensivem Licht.

b. Quetelet's.

Quetelet *) wendet dasselbe Prinzip an; aber die Prismen sind mittelst Mikrometerschrauben über einander schiebbar. Eine andere von demselben angewandte Methode besteht darin, dass er die Anzahl von repetirten Reflectionen bestimmt, die erforderlich sind, um das Licht verschwinden zu machen; ein photometrisches Prinzip, das zuerst von Brewster angewendet wurde. Allein da bei dem Gebrauche dieses Photometers das Sonnenlicht nach 28 bis 29 Reflectionen, das Licht von Fixsternen erster Grösse aber erst bei der 20sten verschwindet, so findet man bei Betrachtung der Anzahl von Millionen Malen, um welche das Sonnenlicht intensiver als das Fixsternlicht ist, dass dieses Prinzip für kleine Unterschiede keinen grossen Ausschlag gibt, und auf eine bis zwei Reflectionen unsicher sein kann.

c. Eines Anonymi Lamprometer.

Ferner hat man hierzu gefärbte Flüssigkeiten vorgeschlagen *), z. B. eine blaue Lackmus-Auflösung, in schmalen dünnen Flaschen, die man zusammenstellt, bis der betrachtete helle Gegenstand nicht mehr zu sehen ist, wo dann die Anzahl der Flaschen die relative Licht-Intensität zeigt. Besser wäre

*) Poggend. Annal. XXIX. 187.

**) A. a. O. XXIX. 490.

ohne Zweifel eine Art Tubus gewesen, der an beiden Enden mit planen Gläsern versehen, und aus zwei oder mehreren, mit Flüssigkeit gefüllten und wasserdicht in einander gehenden Röhren zusammengesetzt ist, die verlängert oder verkürzt werden können, während sich das Rohr von Aufsen mit Flüssigkeit füllt oder dieselbe ausleert, auf welche Weise die Dicke der Schicht durch Ausziehen mit mathematischer Genauigkeit gemessen werden könnte. Besteht das Rohr aus Kupfer, so kann man Auflösungen anwenden, die aus bestimmten Gewichten schwefelsauren Kupferoxyds und destillirten Wassers gemacht sind, und auf diese Weise durch Anwendung von Flüssigkeiten von ungleichem, aber stets mit Genauigkeit bestimmbarem Farbenreichtum, nach Bedarf, die Empfindlichkeit des Photometers erhöhen oder vermindern.

Endlich so hat auch Arago *) ein Mittel gefunden, die Vergleichung zwischen der Licht-Intensität des ordentlichen und des außerordentlichen Bildes von Körpern mit doppelter Strahlenbrechung, zur Lösung der meisten photometrischen Probleme, anzuwenden; aber das Specielle dieser Entdeckung ist noch nicht mitgetheilt worden.

Die unerklärliche Eigenschaft gewisser Körper, nachdem sie dem Sonnenlicht ausgesetzt worden, kürzere oder längere Zeit mit einem mehr oder weniger starken Licht zu leuchten, ist, vor anderen, mehreren hellgefärbten Schwefelmetallen, und ganz besonders denen von Barium, Strontium und Calcium eigenthümlich. Wie bereits Osann (Jahresb. 1827 p. 111) zeigte, kann sie durch gewisse geringe Zu-

Künstliche
Phosphore.

*) L'Institut. No. 13. p. 168.

sätze erhöht werden, und von Wachs *) sind in dieser Hinsicht kürzlich einige Vorschriften mitgetheilt worden. Schwefelbarium und Schwefelstrontium werden bedeutend leuchtender, wenn man sie auf folgende Weise bereitet: Das feingepulverte natürliche schwefelsaure Salz wird zuerst mit Salzsäure ausgezogen, so daß sich alles Eisen auflöst, alsdann innig mit 3 bis 4 Procent reiner Talkerde gemengt, dann mit dickem Traganthschleim zu linedicken Scheiben geformt, die man nach dem Trocknen in einem bedeckten Tiegel oder zwischen Kohlen glüht. Das Schwefelbarium leuchtet mit feuerrothem, das Schwefelstrontium mit smaragdgrünem Licht. Schwefelcalcium von schönem Leucht-Effect erhält man, wenn gut gebrannte Austerschaalen auf der völlig reinen, aber unversehrten Innenseite mit einem Gemenge von 100 Th. Schwefelblumen und 10 Th. eines, der Oxyde der folgenden Metalle, nämlich: Zink, Zinn, Kadmium oder Antimon, bestreut worden. Vom Gemenge nimmt man $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der gebrannten Austerschaale, legt dieses hinein und glüht $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem bedeckten Tiegel bei einer mäßigen Hitze. Zinkoxyd gibt die stärkste Leuchtkraft, und das Licht hat eine meergrüne Farbe. Antimonoxyd gibt ein ungefärbtes starkes Licht, aber von geringer Dauer. Zinnoxid gibt ebenfalls weißes Licht und von größerer Dauer. Kadmiumoxyd gibt ein dauerndes, hochgelbes Licht.

Wärme.
Wärme-Ra-
diation durch
feste Kör-
per.

Melloni hat die interessanten Arbeiten über die Radiation der Wärme durch feste Körper, deren ich im vorigen Jahresbericht, p. 15., erwähnte, fortgesetzt. Er hat nun die Art, wie er diese Untersuchung anstellt, und wie er die durch Abwei-

*) N. Journ. der Chemie u. Physik. VIII. 283.

chungsgrade ausgedrückten Angaben der Magnetnadel in richtige relative Wärmequantitäten verwandelt, mitgetheilt *). Er hat dabei gefunden, daß die ersten 20 Grade von 0 oder von dem fixen Punkt, zu welchem auch die besten astatischen Nadeln zurückgehen, um in Ruhe zu kommen, gleich großen Wärme-Effecten entsprechen, daß aber darüber hinaus der Wärme-Effect in beständig zunehmendem Verhältniß größer als die Abweichung wird, welches Verhältniß sich für jeden einzelnen Thermo-Multiplikator leicht durch Versuche bestimmen läßt. Die Operation ist ganz einfach. Die eine Seite des Thermo-Multiplikators, d. h. die eine Ebene seiner Junctionen, wird einer Quelle von Wärme, z. B. einer Argand'schen Lampe, ausgesetzt, wodurch die Magnetnadel um 42 Grade nach der einen Seite geht. Nun wird ein Schirm dazwischen gesetzt, so daß die Nadel auf 0° zurückgeht. Alsdann läßt man auf die andere Seite eine andere Wärmequelle oder Lampe wirken, so daß die Nadel 40° nach der anderen Seite geht, was sich durch Entfernung oder Näherung der Lampe leicht reguliren läßt. Dann wird auch hier ein Schirm zwischengesetzt, und die Nadel auf 0° zurückgehen gelassen. Wenn beide Schirme weggenommen werden, so wirkt die eine Lampe mit der Kraft von 42°, und die andere, bei entgegengesetzter Richtung, mit der von 40°, die sich einander aufheben, so daß nur 2° übrig bleiben; allein diese führen nun die Nadel um mehr als 2° nach der Seite, wo der Ueberschuß ist. Auf Melloni's Thermo-Multiplikator machte dieß 7°,4 aus. Auf diese Weise kann man den Werth der ganzen Skala

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 1 — 73.

bestimmen. Melloni bediente sich jedoch selten höherer Abweichungen als 22° bis 23° .

Melloni hat verschiedene neue Versuche über den Durchgang der Wärmestrahlen durch gefärbtes Glas mitgetheilt *). Ich muß hierbei zuvor eines der im vorigen Jahresbericht, p. 14., angeführten, von Melloni erhaltenen Resultate dem Leser in's Gedächtniß zurückrufen, daß die, die ungleichen Farben in dem prismatischen Farbenbilde begleitenden Wärmestrahlen ungleiches Vermögen haben, durch Wasser zu gehen, so daß die Wärmestrahlen des violetten Endes alle, von denen des rothen Endes dagegen keine durch das Wasser gehen. Die procentische Verlustzunahme an Wärmestrahlen, in dem Maasse, als sie von, dem rothen Ende näher gelegenen, Punkten ausgehen, findet man in jenem Jahresbericht angegeben. Was von Wasser gilt, gilt auch von Scheiben von krystallisirtem Gyps und von Alaun, die also die Wärmestrahlen des violetten Endes frei hindurchlassen, und von den übrigen um so mehr zurückhalten, je näher sie dem rothen Ende angehören. Es konnte nun die Frage entstehen: da gefärbte Gläser nur für Strahlen von einer gewissen Farbe durchsichtig sind, können sie nicht auch bloß für die Wärmestrahlen diaterman sein (d. h. sie durchgehen lassen), die einer gewissen Stelle im Spectrum, d. h. einer gewissen der 12 Zonen angehören, in welche Melloni in dieser Hinsicht das prismatische Wärmespectrum eingetheilt hat? Um dies auszumitteln, verschaffte er sich Glas von allen Farben des Spectrums, ließ die Strahlen von einer Argand'schen Lampe einzeln hindurchgehen und auf den Thermo-Multiplier fallen, worauf die Lampe in

*) L'Institut. No. 8. p. 61.

eine solche Entfernung gestellt wurde, daß die Nadel auf 40° stand. — Als eine Scheibe von Gyps zwischen die Glasscheibe und den Thermo-Multiplier geschoben wurde, ging die Nadel auf 18° , und bei Zwischenschiebung einer Scheibe von Alaun auf 8° zurück. Diefes fand sowohl mit weißem Glas als mit Glas von allen Farben, Grün ausgenommen, statt. Mit dem grünen Glas wurde die Nadel von der Gypsscheibe auf 7° , und von der Alaunscheibe auf 1° zurückgeführt. Diefes beweist, daß das grüne Glas die Eigenschaft hat, den größten Theil der dem violetten Ende im Spectrum angehörnden Wärmestrahlen zu interceptiren, und dagegen in einem größeren Verhältniß diejenigen hindurch zu lassen, die dem rothen Ende angehören, und die von Gyps und Alaun interceptirt werden; während dagegen sowohl das farblose Glas als die übrigen Farben die Wärmestrahlen einigermaßen gleich vertheilt hindurchlassen; allein ungleich vollständig, je nachdem deren diatermane Eigenschaft durch ungleichen Zusatz der Farbe verändert wird. Melloni führt noch einen anderen Beweis dafür an. Krystallisirte Citronensäure besitzt eine ganz entgegengesetzte Eigenschaft, sie hält die Wärmestrahlen des rothen Endes zurück, und läßt die des violetten Endes hindurch. Werden folglich die Strahlen von einer Argand'schen Lampe durch eine Scheibe von Citronensäure auf den Thermo-Multiplier geleitet, so daß er bis zu einem gewissen Grade abweicht, und dann eine Scheibe von grünem Glas zwischen diese beiden gesetzt, so müßte die Abweichung größtentheils aufhören, und dies ist auch in der That der Fall. Glas von anderen Farben verminderte sie zwar mehr oder weniger, aber in keinem Vergleich mit dem grünen Glas. Bei diesem wichtigen Resultat scheint aber

Melloni vergessen zu haben, sich zu überzeugen, ob es die Farbe oder die färbende Substanz ist, welche dem grünen Glase, dessen er sich bediente, diese abweichende Eigenschaft ertheilt. Glas kann von Chromoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxydul - Oxyd und Uranoxydul grün gefärbt sein. Es ist keineswegs entschieden, daß alle diese färbenden Stoffe auf die diatermane Eigenschaft des Glases gleichen Einfluß haben werden, und es verdient noch eine besondere Untersuchung, um zu bestimmen, ob die beobachtete Abweichung nicht vielleicht eine Wirkung der färbenden Substanz, und nicht an die grüne Farbe gebunden sei.

Melloni *) fand ferner, übereinstimmend mit dem, was ich im vorigen Jahresbericht, p. 19., von Gahn anführte, ein schwarzes, fast ganz undurchsichtiges Glas, welches die Eigenschaft hat, diaterman zu sein. Er versuchte es sowohl mit der Flamme einer Argand'schen Lampe, als mit einer glühenden Spirale von Platin. Folgendes sind seine numerischen Resultate:

Transmission.

| Dicke der Glas- scheiben. | Argand. Lampe. | Glühen- des Platin. |
|------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0,47 Millim. | 34 | 38 |
| 0,75 - | 26 | 34 |
| 1,00 - | 19 | 26 |
| 2,00 - | 13 | 20 |

Die in der zweiten und dritten Columne angeführten Zahlen geben die Procente von den durch das Glas gegangenen Wärmestrahlen an, wobei zu ersehen ist, daß von dem glühenden Platin die strah-

*) L'Institut. No. 12. p. 103.

lende Wärme in einem größeren Verhältniß durch das Glas gegangen ist.

Matteucci*) hat einen Versuch beschrieben, der die Interferenz der strahlenden Wärme beweisen soll. Dieser Versuch ist von der Natur, daß er unmöglich ein Resultat geben kann; denn es wurde dazu ein Luftthermometer von 12 Millimeter Durchmesser angewendet, welches weder empfindlich genug ist, noch hinreichend kleines Volumen hat, um sich nicht zu viel auf beiden Seiten über den durch Interferenz wärmeren oder kälteren Punkt zu erstrecken. — Uebrigens ist diese Frage von der Beschaffenheit, daß wenn die Theorie für die Radiation des Lichtes einigermaßen richtig ist, die Wärmestrahlen nothwendig auch Interferenz haben müssen; um dies aber anschaulich zu machen, sind außer scharfer Beurtheilung besonders gut ausgedachte Apparate erforderlich.

Interferenz
der Wärme-
strahlen.

Sowohl von Ritchie**) als von Stark***) Das Vermögen der Körper zu strahlen und strahlende Wärme zu absorbiren, völlig gleich ist, so daß die polirten Körper sowohl am wenigsten radiiren als am wenigsten absorbiren, geschwärzte Oberflächen aber am meisten radiiren und am meisten absorbiren.

Lamé†) hat mathematisch theoretisch die Frage bearbeitet, welche Stellen in einem homogenen soliden Körper eine gleiche Temperatur haben, wenn

Bestimmung
der gleich-
warmen Stellen in einem

*) Poggend. Annal. XXVII. 462.

**) A.-a. O. XXVIII. 378.

***) Proceedings of the Roy. Soc. 1832—33. p. 208.

†) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 190. — Poisson's Bericht darüber findet sich in L'Institut. No. 7. p. 53.

festen Körper von unveränderter Temperatur. er constanten Kälte- und Wärme-Quellen ausgesetzt wird, mit denen seine Oberfläche in Berührung ist, und nachdem er auf eine Temperatur gekommen ist, die nicht mehr verändert wird.

Innere Temperatur der Erde.

Eben so hat Libri*) aus mathematisch-theoretischem Standpunkt die innere Temperatur der Erde in Betrachtung gezogen. Aus dieser Deduction folgt: 1) Dafs die Temperatur im Innern der Erde nicht gleichförmig sein könne, sondern entweder in einem abnehmenden, oder, wie die Erfahrung gezeigt hat, in einem zunehmenden Verhältnifs da sein müsse. 2) Dafs unmittelbare Beobachtungen, Berechnungen aus Verfinsterungen und der mathematischen Theorie der Wärme alle darin übereinstimmen, dafs die mittlere Temperatur unserer Erde in dem Zeitraum, den unsere Geschichte umfaßt, keine Veränderung erlitten habe. 3) Dafs künftige Beobachtungen am Mond ausweisen werden, ob er eine unveränderliche Temperatur erlangt habe, weil er sich im entgegengesetzten Fall mit zunehmender Geschwindigkeit um seine Axe drehen, und uns also allmählig Theile von seiner Oberfläche zuwenden müßte, die wir vorher nicht gesehen haben; und 4) dafs, da die Abkühlung in einer jeden Schicht der Erdmasse der Wärme-Quantität proportional ist, so wird sie um so merkbarer, in je gröfserer Tiefe man sie untersucht, woraus folgt, dafs wenn man mittelst Apparaten eine Abnahme in der mittleren Temperatur der Erde bestimmen wollte, dieselben in der gröfsten möglichen Tiefe, und geschützt vor Einflüssen von Oben, aufgestellt werden müßten.

Radiation der Boussingault **) hat einige ganz einfache Ver-

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 387.

**) A. a. O. pag. 260.

Versuche über die nächtliche Wärmeradiation gegen den klaren Himmelsraum an einigen hochgelegenen Punkten in den Cordilleren angestellt. Er legte ein Thermometer auf den Rasen, hing ein anderes 5 Fufs darüber in freier Luft auf, und verglich beide, als sie stationär geworden waren. Es wurden dazu nur klare Abende oder Morgen gewählt. Stets war ein Unterschied in dem Stand beider Thermometer. Der grösste war 6°,1, die meisten hielten sich um 3° herum. — In diesen hohen Regionen fürchtet man, wie bei uns, eine klare und windstille Nacht, die oft die schönste Erndte zerstört. Dabei ist es jedoch merkwürdig, dafs die Indianer, welche vor den Spaniern dieses Land bewohnten, beobachtet hatten, dafs ein bewölkter Himmel den Frost verhindere, und durch künstliche Mittel Wolken nachzumachen suchten, auf die Weise, dafs sie Feuer anzündeten und Mist und nasses Stroh darauf legten, wodurch die Atmosphäre unklar genug wurde, um die zu starke Radiation der Wärme zu verhindern. Diese Nachricht findet sich in *Commentarios reales del Peru* von Garcelaso de la Vega, geboren zu Cosco, wo er in seiner Jugend jenes Verfahren bei den Indianern sah, welche glaubten, »dafs der Rauch den Frost verhindere, weil er, wie die Wolken, eine vor der Kälte schützende Bedeckung bilde.«

Erde bei
klarem Him-
mel.

Phillips *) hat eine Verbesserung der bisher gebräuchlichen Rutherford'schen Maximum-Thermometer vorgeschlagen. Dieses Instrument hat eine liegende Röhre, worin ein kleiner Eisendrath vom Quecksilber vorgeschoben wird, ohne dafs er

Maximum-
Thermome-
ter.

*) Report of the first and second meeting of the Brit. Assoc. for Adv. of Science. pag. 574.

Berzelius Jahres-Bericht XIV.

nachher, wenn es zurückgeht, wieder mitfolgt, der aber oft das Quecksilber an sich vorbei gehen, und zuweilen sich nicht zurückbringen läßt. Die Verbesserung besteht darin, daß in der Quecksilbersäule, in kleiner Entfernung vom Ende, eine Unterbrechung gemacht wird; der getrennte Theil kann dann wohl vorgeschoben werden, bleibt aber stehen, wenn die Temperatur sinkt, und kann durch verticale Stellung der Röhre zurückgeführt werden. Marx *) hat zu einer sicheren Ausführung Vorschriften gegeben, und ein anderes Thermometer beschrieben, welches so eingerichtet werden kann, daß es für eine gewisse Zeit, z. B. für einen bestimmten Glockenschlag, wo der Beobachter nicht da sein konnte, die jedesmalige Temperatur angibt. Ich verweise im Uebrigen auf die Abhandlung.

*Elektricität.
A. Frictions-Elektricität.
Elektrophor,
Theorie desselben.*

Hummel **) hat eine theoretische Darstellung des Elektrophors und der von ihm hervorgebrachten Erscheinungen mitgetheilt, worin er mathematisch zu ermitteln sucht, daß in einem bestimmten Wirkungskreis um so mehr Elektricität vertheilt werden kann, je dichter die Masse des Kuchens ist; daß aber dagegen die Dicke des Kuchens auf die Größe der Wirkungskraft des Elektrophors wenig Einfluß hat.

*B. Contact-Elektricität.
Theorie derselben.*

Verschiedene Ansichten in der Frage über die Theorie der hydroelektrischen Kette, sind zwischen Fechner ***) und Ohm †) gewechselt worden; in Betreff des Näheren verweise ich auf ihre Aufsätze. Prideaux ††) hat einen Versuch über die

*) N. Jahrbuch d. Chemie u. Physik, IX. 135.

**) Baumgartner's Zeitschrift für Phys. II. 213.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 127.

†) A. a. O. VII. 341.

††) Phil. Mag. and Journ. II. 210 und 251.

Theorie der elektrischen Säule mitgetheilt, worin er Hare's Ansichten in Betreff der Theorie seines Calorimotors zu widerlegen sucht (Jahresber. 1824, p. 19.). Die Ansichten, die Prideaux als seine eigenen mittheilt, unterscheiden sich nicht von dem, was man allgemein annimmt, wenn man sie in die Sprache der Theorie übersetzt, welche zwei Elektricitäten annimmt. Prideaux schließt mit folgenden Worten: »Der Leser bemerkt, daß die Theorie von zwei Fluidis (Elektricitäten) mit diesen Ansichten am meisten in Uebereinstimmung ist. Man besteht nicht darauf, weil sie in diesem Lande nicht völlig angenommen, auch in ihrer Anwendung nicht ganz frei von Zweideutigkeit ist.« Das edle Gefühl von Vaterlandsliebe, das Aeußerungen, wie dieser und der oben angeführten Brewster'schen zu Grunde liegt, wird doch bei der Forschung nach dem, was wahr ist in der Wissenschaft, ein tadelnswerthes Vorurtheil.

In der dritten Fortsetzung der Versuche, welche durch seine merkwürdige Entdeckung der magneto-elektrischen Erscheinungen veranlaßt worden sind, hat Faraday *) eine Vergleichung angestellt zwischen den Erscheinungen, die durch die Frictions- und die atmosphärische Elektricität, oder überhaupt durch die Elektricität, hervorgebracht werden, welche durch geringe Quantität und hohe Tension charakterisirt ist, und den Erscheinungen der Contacts-Elektricität; bei welchen Versuchen er zu demselben Resultat, wie Andere vor ihm, gekommen ist, daß nämlich beide dieselbe, unter ungleichen Umständen sich offenbarende elektrische Kraft sind. Als einen charakteristischen, von diesen ungleichen

Vergleichung
der Frictions-
und der Con-
tacts-Elek-
tricität.

*) Poggend. Annal. XXIX. 274.

Umständen bedingten Unterschied, bemerkt er dabei, daß bei der durch Frictions-Elektricität hervorbrachten chemischen Zersetzung keine Ueberführung der Bestandtheile statt finde, sondern daß die getrennten Körper gleichzeitig auf beiden Poldrathen frei werden. Er änderte die Versuche mannigfaltig ab, ohne einen Ausweg zu finden, in dieser Hinsicht den Strom der Frictions-Elektricität mit dem der Contacts-Elektricität gleich zu machen. Dagegen fand er Colladon's Versuche (Jahresbericht 1828, p. 46.) vollkommen-bestätigt, daß die Frictions-Elektricität gleiche elektro-magnetische Phänomene wie die Contacts-Elektricität hervorbringe. In Folge seiner Versuche bezweifelt Faraday die Richtigkeit der Angaben, nach denen, bei Anwendung von atmosphärischer Elektricität zur Zersetzung von Flüssigkeiten, die getrennten Körper einzeln an den entgegengesetzten Polen erschienen sein sollen. Aus allen seinen Versuchen zieht er den Schluss, daß es dieselben elektrischen Kräfte sind, welche in den Frictions-, Contacts- (hydro- und thermo-elektrischen) und magneto-elektrischen Phänomenen auftreten. Er zeigt dabei, daß sowohl der Einfluß auf die Magnetnadel, als die chemische Kraft, auf der Quantität der Elektricität und nicht auf deren Tension beruhen, und daß sie nicht verschieden werden, wenn dieselbe Quantität Elektricität in einem Augenblick oder in einer bestimmbaren Zeitlänge ihren Durchgang macht, was auch schon die elektrische Säule erwiesen hat, wodurch folglich eine Quantitäts-Vergleichung zwischen der Contacts- und der Frictions-Elektricität auf diesem Wege ausführbar wird.

Faraday hat eine solche vorgenommen, und hat gezeigt, daß ein Platin- und ein Zinkdrath von

$\frac{1}{4}$ Zoll Dicke, in einem Abstand von $\frac{1}{16}$ Zoll an einander gehalten, und $\frac{5}{8}$ Zoll tief in ein Gemische von einer Unze Wasser mit einem Tropfen Schwefelsäure gesenkt, in 6 Sekunden ein gleich großes Quantum von Elektricität hervorbrachten, wie seine sehr große und kräftige Elektrisirmaschine in 30 Umdrehungen.

Bei dieser Gelegenheit will ich ein chemisches Reaktionsmittel für den elektrischen Strom besonders erwähnen, das auch für den von Frictions-Elektricität empfindlich ist, und das ihn in den Stand setzte, diese Vergleichung zu machen. Es besteht in einer Lösung von Jodkalium, allein oder gemengt mit einer Lösung von Stärke, in welche ein Papier getaucht wird, gegen welches die Entladungsdraht in geringem Abstand von einander so gerichtet werden, daß der Strom durch das nasse Papier gehen muß. Sogleich zeigt sich Jod um den Draht, und dies ist so empfindlich, daß es in gewissen Fällen den Multiplicator übertrifft.

In einer vierten Fortsetzung hat Faraday einige besondere Umstände in Betreff des Leitungsvermögens der Körper in ungleichen Aggregatformen abgehandelt. Er fand zufällig, daß eine Lage von Eis, zwischen den Poldräthen einer elektrischen Säule, die Leitung ganz unterbrach, die erst wieder hergestellt wurde, als sie an einem Punkt zwischen den Dräthen durch flüssiges Wasser bewirkt werden konnte. Elektrische Ströme von stärkerer Tension konnten zwar noch durch das Eis gehen; allein es zeigte sich doch, auch bei den Versuchen mit der Elektrisirmaschine, als einer der schlechteren Nichtleiter. Dieser Umstand, daß Wasser in fester Form ein Nichtleiter, und in flüssiger Form ein Leiter der Elektricität ist, führte ihn auf die

Ungleiches
Leitungsver-
mögen in
ungleichem
Aggregatzu-
stande.

Idee, auch das Verhalten anderer Körper, unter gleichen Umständen, zu versuchen. Was er zunächst versuchte, war Chlorblei; dieses war ein Nichtleiter in fester, und ein ausgezeichnet guter Leiter in flüssiger Form. Bei den ferneren Versuchen ergab es sich, daß in geschmolzenem Zustande Leiter waren von Oxyden: Wasser, Kali, Bleioxyd, Antimonoxyd, Vitrum antimonii, Wismuthoxyd; die meisten derselben ungefähr 100 Mal bessere, als reines Wasser. Von Chlorverbindungen, die der Radicale der Alkalien und alkalischen Erden, die von Mangan, Zink, Antimon, Zinn (Chlorür), Blei, Kupfer (Chlorür) und Silber. Von Jodverbindungen, die von Kalium, Zink, Blei, Zinn (Jodür) und Quecksilber (Jodid). Von anderen Salzbildern: Fluorkalium, Cyankalium, Schwefelcyankalium. Von Sauerstoffsalzen: chlores saures Kali, die salpetersauren Salze von Kali, Natron, Baryt, Strontian, Blei, Kupfer und Silberoxyd; die phosphorsauren Salze von Kali, Natron, Blei, Kupfer und Kalkerde (zweifach); kohlen-saures Kali und Natron, Borax, borsaures Blei und Zinnoxid; chromsaures Kali; saures und neutrales, chromsaures Blei; kiesel-saures, mangansaures und essig-saures Kali. — Die hier aufgezählten sind solche, von denen der Versuch zeigte, daß sie in geschmolzenem Zustand Leiter sind; ihre Anzahl ist natürlicher Weise weit größer. — Folgende waren Nichtleiter, sowohl in fester, als in geschmolzener Form: Schwefel, Phosphor, Realgar, Auripigment, Borsäure, Essigsäure, Jodschwefel, Zinnjodid, grünes Bouteillenglas, mehrere organische Stoffe: Zucker, fette Säuren, Fett, Harze, Campher, Naphtalin. Nichtleiter waren auch die bei gewöhnlicher Temperatur liquiden Körper: Zinnchlorid und Chlorarsenik, mit und ohne chemisch gebundenes Wasser.

Wo Leitung war, fand auch Zersetzung statt, und es glückte, aus den geschmolzenen Chlorverbindungen Kalium und Natrium, aus Borverbindungen Bor, u. s. w. abzuscheiden. Dafs also die Zersetzung Leitung erfordert, ist klar; da aber z. B. Quecksilberjodid in geschmolzenem Zustande Leiter war, ohne zersetzt zu werden, so zeigt dies, dafs Leitung ohne Zersetzung möglich sei. Dagegen zeigt die nichtleitende Eigenschaft des Zinnchlorids, dafs Zersetzung nicht möglich ist ohne Leitung. — Faraday führt ferner einen ganz interessanten Versuch an, der zeigt, dafs Schwefelsilber, so wie auch Silber-Hyposulfantimonit (Rothgülden), die bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter sind, durch Erhitzung, unter einer Art Zersetzung, zuletzt so gute Leiter wie die Metalle werden, ohne doch dabei geschmolzen zu sein, und diese Eigenschaft beim Abkühlen wieder verlieren.

Faraday's fünfte Fortsetzung *) enthält verschiedene aufklärende Versuche über die chemische Wirksamkeit des elektrischen Stroms. Als er mit Lackmus und mit Curcumä gefärbte Reactionspapiere mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron tränkte, und sie mit einer in dieselbe Flüssigkeit getauchten Schnur mit einander in leitende Verbindung setzte, während ein Metalldrath vom Conductor einer kräftigen Elektrisirmaschine auf das Lackmuspapier, und ein gleicher vom isolirten Reibzeug auf das Curcumäpapier geführt wurde, so entstanden die erwarteten Reactionen, die saure auf dem ersteren, und die alkalische auf dem letzteren, wie grofs auch die Länge des nassen Fadens sein mochte, und ohne dafs die Länge einen Einfluss auf

*) Phil. Transact. 1833. Vol. II. p. 676.

die Schnelligkeit oder die Quantität der Zersetzung zu haben schien. Als die Schnur weggenommen wurde, blieb die Wirkung fast noch dieselbe. Er wechselte dann die Papiere um, so daß das Curcumä mit dem positiven, und das Lackmus mit dem negativen Drath in Berührung kam. Dadurch wurde entdeckt, daß in dem nach Außen gewandten, freien Ende der Papierstreifen, welcher quer abgeschnitten war und zwei rechtwinklige Spitzen hatte, sich die entgegengesetzte Reaction in diesen Spitzen der Ecken zeigte, indem sie nach rückwärts abnahm, so daß sich die Säure um den positiven Leiter, und das Alkali in den Spitzen des Reactionspapiers ansammelte, woselbst die Elektrizität mit der Luftelektrizität ausgetauscht wurde, und die Luft also als der entgegengesetzte Pol zu betrachten war. Als der Versuch auf die Weise wiederholt wurde, daß spitze Rhomben von Papier, aus zwei spitzwinkligen Dreiecken zusammengesetzt, wovon das eine mit Lackmus, das andere mit Curcumä befeuchtet war, und die beide mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron befeuchtet waren, mit den spitzen Winkeln gegen einander, aber mit einem kleinen Zwischenraume zwischen beiden, auf eine Glasscheibe gelegt wurden, und ein elektrischer Strom ohne Funken über diese unterbrochene Reihe von Leitern geleitet wurde, so sammelte sich Säure in dem einen, und Alkali in dem anderen der entgegengesetzten Spitzwinkel, wie die dadurch entstandenen Reactionen auswiesen. Es war also klar, daß keine Reaction für sich allein hervorgebracht werden kann (ein Satz, der ehemals bestritten wurde, und gegen welchen neuerlich Hachette Thatfachen vorzubringen suchte), und daß die Grenze für das Auftreten der geschiedenen Bestandtheile des Salzes aus dem lei-

tenden Körper von anderer Art, gegen welchen sich die Elektrizität zur Fortsetzung des Stroms auswechselt, ausgemacht wird. Um ein ähnliches Verhalten auch auf nassem Wege darzuthun, wurde folgender Versuch mit der Entladung der elektrischen Säule gemacht. Auf eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde wurde reines Wasser gegossen, mit der Vorsicht, daß sich die Flüssigkeiten nicht vermischten, und ihre Oberflächen scharf von einander geschieden standen. In die Lösung des Salzes wurde eine Scheibe von Platin eingeführt, die mit einer Vorrichtung zum Auffangen des Gases umgeben war, so daß es nicht durch die Berührungsfläche der Flüssigkeiten aufsteigen und diese mit einander vermischen konnte; in das Wasser wurde ebenfalls eine Scheibe von Platin gesenkt. Die erstere Scheibe entwickelte Sauerstoffgas, und die letztere Wasserstoffgas; um die erstere sammelte sich Schwefelsäure, und an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten Talkerdehydrat, welches diese daselbst unklar machte. Das Wasser war also in diesem Versuch die Grenze für das Auftreten des einen Bestandtheiles, wie die Luft im vorhergehenden.

Faraday hat im Uebrigen gezeigt, daß das Wasser bei diesen Versuchen keine solche spezifische Wirkung habe, wie Viele vermuthen; es wirkt wie jeder andere liquide, zusammengesetzte Körper, der nicht ein Nichtleiter ist, und zwar schlechter als die meisten, da es ein schlechterer Leiter ist; es ist aber bequemer anzuwenden, da es bei gewöhnlichen Temperaturen flüssig ist.

Er nimmt dabei in Betrachtung die verschiedenen Ansichten, die von mehreren Naturforschern zur Erklärung der elektro-chemischen Zersetzung aufgestellt worden sind, so z. B. die von v. Grott-

hufs, H. Davy, Riffault und Chompré, Biot, Aug. de la Rive, und welche hauptsächlich ausgingen theils von der Anziehung der Poldräthe, theils von einer Vereinigung des einen Bestandtheils mit der einen E., und des anderen mit der entgegengesetzten E., in welcher sie zu dem entgegengesetzten Leiter geführt und daselbst abgesetzt werden, u. a.; nachdem er das Unbefriedigende dieser Erklärungen gezeigt hat, kommt er zur Entwicklung seiner eigenen Ansicht vom inneren Verlaufe dabei: »Was wir einen elektrischen Strom nennen,« sagt er, »ist eine Axe von Kraft, die in entgegengesetzter Richtung mit entgegengesetzten Kräften zu absolut gleichem Belauf wirkt. Die elektrische Zersetzung beruht auf einer, in der Richtung des elektrischen Stroms ausgeübten, inneren Corpuscular-Action, und rührt von einer Kraft her, die entweder hinzugekommen ist (*superadded to*), oder der gewöhnlichen chemischen Affinität der vorhandenen Körper blofs Richtung gibt. Der Körper, der zersetzt wird, kann als eine Masse von wirkenden Partikeln betrachtet werden, von denen alle diejenigen, welche innerhalb des Laufes des elektrischen Stromes eingeschlossen sind, zur Endwirkung beitragen. Dadurch, daß die gewöhnliche chemische Affinität durch den elektrischen Strom in einer mit diesem parallelen Richtung aufgehoben, geschwächt oder bis zu einem gewissen Grade neutralisirt, und in der entgegengesetzten Richtung verstärkt oder hinzugefügt ist, streben die Partikel der Verbindung nach entgegengesetzten Seiten zu gehen.«

»Nach meiner Ansicht,« fügt er hinzu, »entstehen die Wirkungen von inneren Kräften bei dem Körper, welcher zersetzt wird, nicht von äußeren,

wie man dafür halten sollte, wenn sie unmittelbar auf den Polen beruhten. Ich setze voraus, daß die Wirkungen von einer von der Elektrizität verursachten Modification in den chemischen Verwandtschaften bei den Partikeln, durch welche der Strom geht, herrühren, welche Modification darin besteht, daß die chemische Verwandtschaft stärker nach der einen als nach der anderen Seite wirkt, und sie dadurch zwingt, durch eine Reihe von neuen Vereinigungen und neuen Trennungen in entgegengesetzter Richtung zu gehen, und zuletzt an der Grenze des in Zersetzung stehenden Körpers ihre Expulsion verursacht.“

Diese Theorie ist unstreitig viel annehmbarer, als diejenigen, welche Faraday widerlegt hat; aber eigentlich ist sie weder neu, noch befriedigend. Diese Wanderung durch eine Reihe von neuen Verbindungen und neuen Trennungen, als entstanden durch die von den Polen ausgehenden Attractionen und Repulsionen, habe ich mit einem Diagramm bereits schon in Delamethrie's Journal de Physique, Nov. 1811. (Vet. Acad. Handl. 1812. p. 61.), aufgestellt, und dieselbe Darstellung ist von Henry in den Mem. of the litt. and Phil. Soc. of Manchester Sec. Ser. Vol. II. 1812. gemacht worden. Der Unterschied besteht darin, daß ich die Kraft von den entgegengesetzt elektrischen Metallflächen, zwischen denen sich der in Zersetzung begriffene Körper befindet, ausgehend annehme. Faraday dagegen nimmt eine in dem letzteren entstandene innere Kraft an, was etwas ganz anderes zu sein scheinen könnte. Allein wenn man sich erinnert, daß alle Lehre von Kraft reciproce Wirkungen zwischen dem auf einander Wirkenden voraussetzt, so ist Faraday's Theorie nichts Anderes, als ein bestimm-

terer Ausdruck der Reciprocität der Bestandtheile der Flüssigkeit zu den elektrischen Kräften, welche auf zwei verschiedenen Punkten in der Flüssigkeit wirken, und welche Reciprocität wohl von Allen, welche über die Wirkung von Kräften, die von den Polen ausgehen, als eine nothwendige Bedingung darunter verstanden worden ist. Die von Faraday angenommene Verschiedenheit in der Verwandtschaft nach ungleicher Richtung, zeigt außerdem nur die Ursache der Wanderung der Körper, und er scheint ganz übersehen zu haben, daß sie nicht die Expulsion der wandernden Bestandtheile, wenn sie an die Grenze, d. h. an den Punkt gekommen sind, von wo der elektrische Einfluß ausgeht, erklären kann; denn die Verwandtschaft, die aus irgend einer Ursache stärker nach der einen als nach der andern Seite hin wirkt, ist doch eine Verwandtschaft, und wenn er keinen Gegenstand mehr findet, der zur Wanderung veranlaßt, so hört diese auf, aber nicht die Verwandtschaft. In der elektro-chemischen Zersetzung dagegen werden die Wirkungen der stärksten Verwandtschaften vernichtet. Eine solche Wirkung kann nicht durch die Verwandtschaft erklärt werden; sondern setzt etwas Anderes voraus, und sie wird niemals in einer Theorie begreiflich, welche die Betrachtung der Relation der chemischen Verwandtschaft zu dem ursprünglichen, entgegengesetzten, elektrischen Verhalten der Körper, welches bei der elektro-chemischen Zersetzung wieder hergestellt wird, bei Seite setzt. Sonderbarer Weise scheint Faraday in dieser vortrefflichen Arbeit keine Rücksicht auf die Ansichten der elektro-chemischen Theorie in diesem Fall genommen zu haben; welche doch den Leitfaden zu einer vollkommeneren Entwicklung zu enthalten scheinen, son-

dem er betrachtet seinen Gegenstand nur von einem physikalischen Gesichtspunkt aus, nach welchem die Elektrizität eine Kraft, und die chemische Verwandtschaft eine andere Kraft ist.

Bouchardat *) hat einige interessante Versuche angeführt, welche zeigen, daß die chemischen Phänomene auf der Contacts-Elektricität beruhen. Er liefs in dieselbe Form 4 Kugeln von destillirtem Zink giefsen, legte dieselben alsdann in vier gleich grofse Gläser, und übergofs sie zu gleicher Zeit mit einer gleichen Menge von einer und derselben sehr verdünnten Schwefelsäure. Nach Verlauf von einer Stunde wurden sie herausgenommen und gewogen, wobei es sich ergab, daß sie alle genau gleich viel an Gewicht verloren hatten. Darauf wurden sie in 4 andere gleichbeschaffene Gefäfsse gelegt, wovon das eine aus Platin, das andere aus Gold, das dritte aus Silber, und das letzte aus Glas bestand, und darin mit derselben verdünnten Säure übergossen. Nach Verlauf einer Stunde wurden sie herausgenommen und gewogen. Im Platingefäfs hatte die Zinkkugel 0,79, in dem von Gold 0,65, in dem von Silber 0,51, und in dem von Glas 0,015 verloren. Offenbar also verhielt sich das Zink in denjenigen Gefäfsen, welche dasselbe durch Contact gegen die Säure positiver elektrisch machten, als es aus eigener Kraft ist, wie ein Metall mit gröfserer Verwandtschaft in dem Maafse seiner gröfseren elektrischen Tension. Als diese Kugeln wieder in Glasgefäfsse gelegt und mit einer gleich verdünnten Säure übergossen wurden, so verlor innerhalb einer Stunde die aus dem Platingefäfs 0,11, die aus dem Goldgefäfs 0,08, die aus dem Silbergefäfs 0,05,

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 285.

und die aus dem Glasgefäß 0,015, zum Beweis, daß diese Zinkkugeln noch elektrische Tensionen behalten hatten, in Folge der durch die Berührung mit den anderen Metallen hervorgebrachten Steigerung, wie wir aus den, im Jahresb. 1829, p. 15., und 1830, p. 31., angeführten Versuchen gesehen haben. Er zeigte ferner, daß, welches Lösungsmittel man auch für das Zink anwende, die relative Höhe, auf welche dasselbe durch diese Metalle gesteigert wird, dieselbe bleibt. Er versuchte außerdem noch mehrere andere Metalle an der Stelle des Zinks. Als er statt dessen Kugeln von Zinn anwandte, so war die Ordnung nicht mehr dieselbe. Von Kupfer wurde der elektro-positive Zustand des Zinns um $3\frac{1}{2}$ Mal mehr als von Silber gesteigert, von Platin $4\frac{1}{2}$, und von Gold 10 Mal so viel. Diese Versuche zeigen, was man auch auf anderem Wege erfahren hatte, daß die elektrischen Relationen der Körper unter einander, wenn sie auch einem allgemeinen Gesetz unterworfen sind, Abweichungen darbieten, welche in diesem Gesetz noch nicht einbegriffen sind, und daß folglich die durch den Contact bewirkte elektrische Spannung, wohl ihrer Art nach, aber nicht ihrem relativen Grade nach, vorhergesagt werden kann.

Anomale
hydroelektr.
Phänomene.

Vor mehreren Jahren hatte Porret gefunden, daß wenn man den Raum in einem Gefäße mittelst einer feuchten Blase in zwei Hälften theilt, diese beiden Räume zur Hälfte mit Wasser füllt, und dann von den beiden Polen einer wirksamen elektrischen Säule den einen Leiter in den einen, und den anderen in den anderen Raum führt, das Wasser allmählig aus dem positiven Raum in den negativen geht, und zwar so lange, bis der positive Raum leer ist; wendet man die Dräthe um, so geht

es wieder zurück, bis der vorher angefüllt gewesene Raum leer ist. Man glaubte, diese Erscheinung gehöre zu der Klasse, die man Endosmose genannt hat, indem A. de la Rive gezeigt hatte, daß sie nicht statt finde, wenn in dem Wasser ein Salz aufgelöst ist. Allein neuerlich hat Becquerel dieselbe Erscheinung unter einer anderen Form entdeckt *). Man nimmt zwei gerade, an beiden Enden offene Röhren, setzt einen mit mehreren kleinen Löchern durchbohrten Kork in die eine Oeffnung, wendet diese nach unten, stopft dann nassen Thon ein Stück weit in die Röhre, stellt beide Röhren so vorgerichtet in ein Glas, gießt Wasser in dieses und in die Röhren, und leitet in das Wasser einer jeden der letzteren den einen der Entladungsdräthe einer mäßig starken elektrischen Säule. Nach einer kleinen Weile sieht man den Thon durch die Löcher im Korke derjenigen Röhre, in die der negative Drath eingeführt ist, herauskommen und allmählig ausgetrieben werden. In der anderen Röhre bleibt der Thon rubig; verwechselt man aber die Dräthe, so fängt auch hier der Thon an herauszukommen. In den beiden angeführten Versuchen ist die Wanderung entgegengesetzt. Das reine Wasser geht von der positiven Seite zur negativen, der Thon umgekehrt von der negativen zur positiven.

Hare **) hat ein anderes, wenn ich es so nennen darf, ebenfalls einseitiges Phänomen beschrieben. Wenn man von einer sehr kräftigen, in voller Wirksamkeit befindlichen elektrischen Säule einen dicken Metalldrath von dem positiven Pol aus in eine sehr concentrirte Auflösung von Chlorcal-

*) Journal de Ch. med. IX. 365.

**) Silliman's American Journal. XXIV. 246.

cium leitet, und an dem Leiter des negativen Pols einen Platindrath von großer Feinheit (Hare sagt: „about No. 24.“) befestigt und damit die Oberfläche der Flüssigkeit berührt, so erhitzt sich der Drath in dem Grade, daß er augenblicklich zu Tropfen schmilzt, die dicht auf einander folgen und vollkommen kugelförmig auf den Boden der Flüssigkeit fallen; wendet man aber so um, daß der negative Leiter in der Flüssigkeit steht, und der Platindrath mit dem positiven verbunden ist, so erhitzt sich zwar der Platindrath bis zum Glühen, ohne aber zu schmelzen *).

*Elektro-
magnetische
Versuche,
a. von
Fechner.*

Fechner **) hat mehrere aufklärende Versuche mitgetheilt über das Verhältniß, in welchem die magnetische Polarität in einem mit umsponnenem Messingdrath umwundenen weichen Eisen zunimmt, verglichen mit der Zunahme des elektrischen Stromes. Das allgemeine Resultat davon ist, daß die Tragkraft eines hufeisenförmig gebogenen, weichen Eisens, das mit umsponnenem Metalldrath umwunden ist, sich direct wie die elektrische Stromkraft verhält, wobei es ganz gleichgültig ist, ob die Veränderungen der letzteren durch Verlängerung oder Verkürzung des Leitungsdrathes, oder durch Veränderung in der Breite oder Anzahl der Paare der Säule hervorgebracht werden. Die Tragkraft ist

*) Böttger fand, daß Phosphor mit Leichtigkeit entzündet wird, wenn er auf einem mit der äußeren Belegung einer Ladflasche verbundenen Leiter befestigt, die Flasche mit +E. geladen ist, und der Auslader zuerst mit der inneren Belegung in Verbindung gesetzt, und dann gegen den Phosphor geführt wird. Ladet man die Flasche inwendig mit -E., so glückt es nicht. (N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 147.)

**) N. J. d. Ch. u. Ph. IX. 274. 316.

ist doppelt, dreifach u. s. w., wenn die, vermittelt des Multiplicators gemessene, Stromkraft doppelt, dreifach u. s. w. ist; für eine Tragkraft von einer Schwere zwischen dem 4- und 18fachen Gewicht des Hufeisens stimmen die Versuche vollkommen hiermit überein. Darüber hinaus scheint die Tragkraft nicht in demselben Verhältniß zuzunehmen; dieß schreibt aber Fechner Neben Umständen zu, die eine scheinbare Abweichung bedingen.

Mit diesen Angaben stimmen die von Dal Negro nicht überein *). Dieser gibt an gefunden zu haben, daß sich die magnetische Tragkraft nicht wie die Oberfläche der hydroelektrischen Paare, sondern wie ihr Umfang oder Perimeter verhalte, daß folglich runde Metallplatten am wenigsten, quadratische mehr, und rectanguläre noch mehr gehen, und zwar in zunehmendem Verhältniß, je schmaler das Rechteck wird, bei übrigens gleicher Oberfläche. Seine Versuche beschäftigten sich eigentlich mit der Ungleichheit im Perimeter des Zinks; er überzeugte sich aber, daß dasselbe auch von dem des Kupfers gelte. Die folgende Tabelle enthält die Resultate seiner Versuche:

b. von Dal
Negro.

| Oberfläche des Zinks. | Dessen Perime- ter. | Tragkraft. |
|--------------------------|------------------------|------------------|
| 6 | 14 | 13,85 Kilogramm. |
| 12 | 16 | 18,2 - |
| 18 | 18 | 22,8 - |
| 24 | 20 | 24,6 - |
| 30 | 22 | 25,8 - |
| 36 | 24 | 30,3 - |
| 42 | 26 | 29,6 - |
| 48 | 28 | 32,8 - |
| 54 | 30 | 33,0 - |
| 60 | 32 | 35,6 - |

*) Baumgartner's Zeitschrift, II. 286.

Eine quadratische Zinkscheibe, die dem Elektromagnet eine Tragkraft von 26 Kilogramm ertheilte, wurde so ausgeschnitten, daß nur ein Rahmen von 3 Linien Breite übrig blieb; sie gab nun dem Elektromagnet die Kraft, 24 Kilogramm zu tragen. Das weggenommene Zinkstück für sich angewendet, gab eine Tragkraft von 22,4 Kilogramm u. s. w. Fernere Versuche zeigten, daß die übrigen elektrischen Phänomene, z. B. das Wärme erregende Vermögen, diesen Verhältnissen nicht folgte, sondern den früher bekannten, sich nämlich direct wie die Oberfläche des hydroelektrischen Paares zu verhalten. — Als besonders geeignet zu elektromagnetischen Versuchen empfiehlt Dal Negro ein hydroelektrisches Paar, bestehend aus einem mit saurem Wasser gefüllten Kupferrohr, in welches man, mit der Vorsicht, daß keine Berührung stattfindet, eine aus einem Zinkdrath oder einem Zinkblechstreifen gewundene Spirale einsenkt.

Dal Negro *) hat ferner gezeigt, daß die magnetische Tragkraft in geradem Verhältniß steht mit der Anzahl von Windungen, womit das Hufeisen umwunden ist; dabei fand er keinen Unterschied zwischen der Kraft, wenn der Drath zusammenhängend oder in zwei Stücke getheilt war. Es war im Uebrigen ganz gleichgültig, auf welcher Stelle des Hufeisens diese Windungen sich befanden, wenn sie nur auf dem Eisen lagen. Es gab dieselbe Kraft, als sie mitten auf der Biegung, an dem einen Ende, oder zwischen beide Enden getheilt angebracht wurden. War das Hufeisen parallelepipedisch, statt cylindrisch, so nahm es nicht $\frac{1}{4}$ von der Tragkraft an, die das cylindrische unter gleichen Umständen er-

*) Baumgartner's Zeitschrift, pag. 92.

langt. Es liegt dieß am Eisen, nicht an dem umgewundenen Drath; denn wurde er um ein Parallelepiped gewunden, dieses herausgenommen, und ein cylindrisches Eisen eingesetzt, so war zwar die Tragkraft nicht so stark, als wenn der Drath dicht umgewunden ist, aber doch bedeutend stärker, als mit dem parallelepipedischen Eisen. Der Abstand zwischen den Polen des Hufeisens hat keinen Einfluß, wenn er mehr als einige Zolle beträgt; vermindert man ihn aber darunter, so wird dadurch die Tragkraft um $\frac{1}{10}$ vermehrt. Die Natur des Umwindungsdraths ist ebenfalls nicht gleichgültig. Unter übrigen gleichen Umständen gab ein Kupferdrath mehr als 3mal größere Tragkraft, als ein gleich dicker und langer Eisendrath. Der Umstand, daß sich die Windungen zuweilen in spitzen Winkeln kreuzten, schien keinen Einfluß zu haben.

Christie *) hat das Leitungsvermögen verschiedener Metalle durch Anwendung derselben zu Leitern um das Hufeisen zu bestimmen gesucht. Er fand es auf diese Weise in folgendem Verhältniß: Silber 15,20, Gold 11,06, Kupfer 10, Zink 5,22, Zinn 2,53, Platin 2,40, Eisen 2,23, Blei 1,24. Bei einem und demselben Metall fand er, daß sich sein Leitungsvermögen direct wie seine Maasse oder sein Gewicht verhält, und umgekehrt wie das Quadrat seiner Länge.

Ritchie **) hat einige Untersuchungen mitgetheilt, aus denen zu folgen scheint, daß der hufeisenförmige Elektromagnet das Vermögen besitzt, in dem Grade als er länger ist, seine magnetische Polarität zu behalten. Von 3 Elektromagneten, die

*) Phil. Mag. and Journ. III. 142.

**) A. a. O. pag. 122. 124. 145.

aus demselben Eisenstab verfertigt waren, und von denen der eine 6 Zoll, der andere 1 Fuß, und der dritte 4 Fuß Länge hatte, verlor der erste seine Polarität im Augenblick, als der elektrische Strom aufhörte, der zweite behielt sie länger, und der dritte bedeutend länger. Alle drei hatten unter übrigen gleichen Umständen gleiche Tragkraft. Ritchie fügt hinzu, daß, wiewohl es im Allgemeinen nicht glücken wolle, vermittelst der Elektromagnete dem Stahl eine bleibende, stärkere Polarität zu ertheilen, so glücke es doch um so besser, je länger der Elektromagnet sei, womit der Versuch geschieht. Er bemerkt noch ferner, daß wenn ein solcher Elektromagnet durch den elektrischen Strom einige längere Zeit polarisch gewesen sei, es nicht leicht gelinge, ihn durch Umkehrung der Leitung bis zu demselben Grad in anderer Ordnung polarisch zu bekommen; bei neuer Umkehrung aber bekomme man ihn sogleich wieder auf den vorigen Grad von Kraft. Dasselbe soll, nach Ritchie, mit beständigen Stahlmagneten der Fall sein, wenn man versucht ihre Pole umzukehren, nachdem sie bereits polarisch waren.

von Wat-
kin's.

Watkin's *) hat durch eine Menge von Versuchen dargethan, daß die magnetische Polarität, die durch die elektrische Spirale in weichem Eisen erregt werden kann, in einem ziemlich bedeutenden Grade darin erhalten werden kann, wenn man den Anker nicht abnimmt. Er fand z. B., daß in einem Versuch der Anker, nach Aufhörung des elektrischen Stroms, noch 40 Pfund tragen konnte, und nach Verlauf von 6 Monaten noch dieselbe Tragkraft behalten hatte; wurde aber der Anker abge-

*) Phil. Transactions, 1833. T. II. p. 333.

nommen, so verschwand die Polarität sogleich, so daß nachher nicht einmal der Anker mehr getragen wurde. Dünne Blätter von Papier oder Glimmer, zwischen den Elektromagnet und den Anker gelegt, verminderten wohl die Tragkraft, verhinderten aber nicht ihr Fortdauern, so lange der Anker daran blieb.

Grohmann *) ist es geglückt, durch Streichen von Hufeisenmagneten von Stahl an einem in Thätigkeit befindlichen Elektromagnet, eine so starke magnetische Batterie herzustellen, daß sie ein Gewicht von 80 Pfund trug. Statt des Streichens wäre ein gelindes Hämmern mit einem Hammer zu versuchen gewesen, während der Stahlmagnet als Anker angewendet wurde. Auch mit gewöhnlicher Frictions-Elektricität hat Grohmann einen Elektromagnet hervorgebracht, indem er eine Stange von weichem Eisen mit einem mit Seide umsponnenen Messingdrath umwand, und das eine Ende desselben mit dem Conductor, das andere mit dem Reibzeug in Verbindung setzte. So lange die Maschine ging, trug er ein Gewicht von 1 Pfund, welches abfiel, als man mit Umdrehen aufhörte.

Ein Ungenannter **) behauptet, daß ein Elektromagnet, der das angehängte Gewicht in dem Augenblick der Umkehrung der Poldrätze und der Polarität gewöhnlich nicht fallen läßt, in diesem Augenblick den mit einem gewissen Gewichte belasteten Anker von einer größeren Entfernung, als worin er nachher dasselbe Gewicht tragen kann, aufhebt, wenn z. B. ein gleich dickes Stück Holz dazwischen gelegt wird.

*) Baumgartner's Zeitschrift, II. 187.

**) A. a. O. III. 89.

Attraction u.
Repulsion
zwischen
dem elektr.
Leitungs-
drath und der
Magnetnadel.

Von Dove *) sind Versuche angestellt worden über die Anziehung und Abstossung zwischen einer Magnetnadel und einem Drath, der eine elektrische Säule entladet. Diese Versuche wurden auf die Weise bewerkstelligt, daß der leitende Drath in den magnetischen Meridian gespannt, und die Nadeln über oder unter den Arm eines Waagbalkens gehängt wurden, so daß sie, während ihre Stellung von der elektromagnetischen Polarität bestimmt wurde, der Repulsion oder Attraction der Leiter frei gehorchen konnten. Eine einfache Nadel, über den Leiter gehängt, wurde abwärts gezogen, und kam mit ihrem Indifferenzpunkt mit dem Leiter in Berührung; unter den Leiter gehängt, wurde sie auf gleiche Weise in die Höhe gezogen. Eine doppelte Nadel mit gegen einander stehenden ungleichnamigen Polen, bildet mit dem Drath rechte Winkel ohne Attraction, wenn der Drath zwischen den Nadeln hindurchgeht. Diefes muß jedoch bloß darauf beruhen, daß die Nadeln, die sich einander zu nähern streben, wie beide sich dem Drathe zu nähern streben, durch das mechanische Hinderniß, das sie in unveränderter Richtung mit einander verbunden hält, abgehalten werden, der doppelten, in entgegengesetzter Richtung wirkenden Attraction zu folgen. Haben dagegen die Nadeln gleichnamige, nach derselben Gegend gewandte, Pole, und es befindet sich der Drath zwischen ihnen, während $+E.$ von Süden nach Norden geht, so zieht der Drath den Indifferenzpunkt der unteren Nadel an, und in entgegengesetzter Richtung den der oberen. Hängt man über oder unter den Leiter eine Magnetnadel auf einen Metalldrath, der keine Drehung gestattet, und in

*) Poggend. Annal. XXVIII. 586.

umgekehrter Ordnung gegen die Richtung, welche er von dem elektrischen Strome annehmen würde, so entstehen dieselben Erscheinungen in umgekehrter Ordnung, dafs nämlich der Indifferenzpunkt der Nadel vom Drath abgestofsen wird. — Diese Verhältnisse stimmen mit dem überein, was sich im Voraus berechnen läfst.

Fechner *) hat einige Versuche angestellt, die zeigen, dafs Stahl durch den elektrischen Strom transversal magnetisirt werden kann. Es ist bekannt, dafs, nach Ausladung einer elektrischen Säule mittelst einer Uhrfeder, kein Zeichen von transversaler Polarität zu bemerken ist. Diefs ist leicht daraus zu erklären, dafs die untere Seite der Uhrfeder z. B. +M. in derselben Kante hat, wo die obere Seite —M. hat. Fechner band daher zwei Uhrfedern über einander, und entlud damit eine elektrische Säule. Als sie aus einander genommen wurden, waren beide transversal polarisch, mit +M. Pol längs der einen, und —M. Pol längs der anderen Seitenkante. Als 4 Uhrfedern zusammengelegt wurden, waren blofs die zwei äufsersten polarisch. Als eine Uhrfeder und ein gleich beschaffener Streifen von weichem Eisen zusammengelegt wurden, bekam blofs die Uhrfeder transversale Polarität; als aber statt des weichen Eisens ein anderes Metall dazu genommen wurde, entstanden keine so bestimmte Zeichen von Polarität wie vorher.

Oersted **) erklärt die magnetoelektrischen, *Magneto-Elektricität.* Phänomene, das heifst die elektrischen Phänomene, *Oersted's Theorie.* die durch Bewegung des Magnets hervorgebracht

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 99.

**) Oversigt over det K. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling fra 31. Mai 1831. til 31. Mai 1832. p. 20.

werden, für eine nothwendige Folge des von ihm für die elektromagnetischen Phänomene aufgestellten Grundgesetzes. Nach diesem Gesetz ist jeder elektrische Strom von einer magnetischen Circulation umgeben, welche denselben in einer, mit der Richtung des elektrischen Stroms rechtwinkligen Ebene umgibt. Mit dieser Annahme stimmen auch alle elektromagnetischen Phänomene, von den ungleichen Stellungen der Magnetnadel um den Drath an, bis zur Rotation des Magnetpols, überein. Die neue Erfahrung zeigt uns nun umgekehrt, daß in einem Leiter, um welchen man magnetische Circulationen hervorbringen kann, ein elektrischer Strom entsteht. Die Ursache des elektrischen Funkens, der entsteht, wenn ein mit umsponnenem Kupferdrath umwundener Anker von einem Magnet abgezogen wird, ist nämlich nach Oersted's Annahme ein elektrischer Strom, entstanden von magnetischen Circulationen um den Drath, die der Magnet erregt.

**Sturgeon's
Theorie.**

Sturgeon *) hat ebenfalls eine Theorie hierüber versucht, wodurch er die Phänomene dadurch anschaulich zu machen sucht, daß er magnetisch-polarische Linien von magnetischer Materie in der Umgebung des wirkenden Magnets annimmt, welche die sogenannte magnetische Atmosphäre ausmachen; eine Grundvorstellung, die gewiß eine nähere Entwicklung verdienen möchte. Sturgeon nimmt dabei als Nothwendigkeit an, daß in einem Körper, in welchem durch Annäherung an den Magnetpol ein elektrischer Strom entsteht, eine magnetische Polarität erregt werden müsse.

**Pixii's
magneto-
elektrisches
Instrument.**

Pixii's Instrument zur Hervorbringung magneto-elektrischer Erscheinungen (Jahresb. 1834, p. 37.)

*) Phil. Mag. and Journ. II. 32. 201. 366 und 446.

scheint den Schlüssel zur Erklärung dieser Phänomene zu enthalten. Dieses schöne Instrument, welches wir von dem Erfinder haben kommen lassen, bringt diese Erscheinungen in einer Vollkommenheit hervor, die in Absicht auf Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig läßt; der elektrische Funke ist fast ein anhaltender Strom von elektrischem Licht, sichtbar selbst bei vollem Tageslicht; es gibt die gewöhnlichen Stöße der elektrischen Säule, bringt die Wirkung der hydroelektrischen Ströme auf die Zunge und auf die geschlossenen Augen hervor, und mit Anwendung von Ampère's Umwechslungs-Apparat, wodurch der elektrische Strom beständig nach derselben Richtung geht, habe ich damit Kali zersetzt, indem Quecksilber der negative Leiter war, und habe ein sehr kaliumhaltiges Quecksilber erhalten, welches unter starker Wasserstoffgas-Entwicklung das Wasser zersetzte. Die Art, wie die Abwechslung geschieht, läßt noch viel zu verbessern übrig, und möchte auf ganz andere Weise ausführbar sein. Es geschieht mit Getöse, Rütteln und Abnutzung des Apparats durch die dicht folgenden Stöße gegen eine Feder, welche die Umwerfung bewirkt. Das Ganze bekommt durch ein ungleichförmiges Gewicht der beiden Seiten des rotirenden Magnets ein Zittern, das für die Schnelligkeit der Bewegung, so wie für den Apparat selbst, von nachtheiligem Einfluß ist. Es scheint aber ganz leicht zu sein, an dem angewandten Bewegungssystem einen einfachen Apparat anzubringen, welcher, nachdem die Magnetspole das Centrum der Polflächen des angewandten Elektromagnets passirt haben, in einem Augenblick die Leitungsdräthe von der einen mit Quecksilber amalgamirten Metallfläche auf die andere wirft, und dadurch bewirkt, daß der von der

letzteren weggehende Strom nicht die Richtung verwechselt.

Ich habe im vorigen Jahresbericht die Construction dieses Apparats beschrieben. Ich will hier noch einige Worte darüber, so wie über den Verlauf der Erregung des elektrischen Stromes darin, hinzufügen. Der Apparat besteht bekanntlich aus einem Elektromagnet, das heisst aus einem cylindrischen weichen Eisen in Hufeisenform, welches in einer grossen Zahl von Windungen mit umsponnenem Kupferdrath umwunden und so beschaffen ist, dass wenn die Enden dieses Draths an den Polen eines starken hydroelektrischen Paares angebracht werden, das Hufeisen ein sehr kräftiger Elektromagnet wird, in welcher Hinsicht der Apparat auch mit Anker und Vorrichtungen zum Tragen von Gewichten versehen ist, im Fall man zwischen elektromagnetischen und magnetoelektrischen Versuchen abwechseln will. Unter dem Elektromagnet steht ein starker Hufeisenmagnet mit nach oben gerichteten Polen, und es ist Alles so abgepaßt, dass die Mittelpunkte der Durchschnittsflächen der Magnetpole den Mittelpunkten des Elektromagnets entsprechen. Der Stahlmagnet ist in einem Räderwerk befestigt, so dass man ihn mit grosser Geschwindigkeit um seine Axe rotiren lassen kann, und das Ganze ist mit Richtschrauben versehen, so dass die Polflächen des Magnets denen des Elektromagnets so nahe wie möglich gebracht werden können, ohne sie doch zu berühren.

Faraday's Versuche haben auf eine, wie ich glaube, unbestreitbare Weise gezeigt, dass der elektrische Strom, der durch Näherung zu, oder Entfernung von einem Magnet entsteht, rechtwinklig auf die Richtung der Bewegung ist. Bei dem ersten

Blick auf Pixii's Instrument ist es klar, daß sich die Pole des Stabmagnets in einer Ebene bewegen, die nicht rechtwinklig, sondern im Gegentheil ganz parallel mit den elektrischen Strömen um den Elektromagnet ist; dieß würde entweder eine Ausnahme vom Gesetz sein, oder es wäre nicht die Richtung der Bewegung der Stabmagnet-Pole, welche sie bestimmt, worin die elektrischen Ströme gehen. Das letztere ist wirklich der Fall. In dem sogenannten Elektromagnet gehen nämlich $+$ M. und $-$ M. unaufhörlich hin und her von dem einen Polende zu dem anderen, mit einer Geschwindigkeit, die von der Rotations-Geschwindigkeit des Magnets abhängt, und um diese in dem Eisen wandernden Pole entsteht ein elektrischer Strom, der mit der Richtung ihrer Bewegungen rechtwinklig ist. Deshalb wechselt auch der elektrische Strom in jeder halben Umdrehung seine Richtung, für jedes Mal als die magnetischen Pole die Lage und Bewegungs-Richtung in dem Elektromagnet wechseln. Daraus will es scheinen, als beruhe das von Faraday entdeckte Phänomen und das Gesetz dafür auf dem Umstand, daß magnetisch-polarische Vertheilung von Magnetpolen in allen Körpern hervorgerufen wird, daß die dabei entstehende Bewegung der polarischen Kräfte einen mit deren Bewegung rechtwinkligen elektrischen Strom um dieselben bildet, welcher zu gleicher Zeit wie die Bewegung anfängt und aufhört. So oft ein Umstand die wachsende Polarität bei dem Körper, auf welchen die Annäherung zu einem Magnetpol einwirkt, verhindert parallel zu werden mit der Richtung, in welcher er sich dem Magnetpol nähert, so entsteht die scheinbare Abweichung von dem gefundenen Gesetz. Wenn diese Ansicht richtig ist, so könnte die Grundursache der elektroma-

netischen und der magnetoelektrischen Erscheinungen in Folgendem ausgedrückt werden: Wenn die elektrisch-polarischen Kräfte in Bewegung sind, das heißt, wie wir es nennen, einen elektrischen Strom bilden, so circuliren die magnetisch-polarischen darum herum in einer auf die Richtung der Bewegung rechtwinkligen Ebene, und sind auf gleiche Weise die magnetisch-polarischen Kräfte in Bewegung und bilden einen Strom, so circuliren die elektrisch-polarischen darum herum in einer auf die Richtung der Bewegung rechtwinkligen Ebene. — Eine solche Bewegung der magnetisch-polarischen Kräfte findet wirklich in Pixii's Instrument statt, und die Vermuthung in Betreff des reciprocen Verhältnisses dieser transversal wirkenden Kräfte scheint mir zu verdienen, von denjenigen, die sich mit Untersuchungen in diesem Gebiete beschäftigen, in nähere Betrachtung gezogen zu werden.

Erman's
Versuche.

Erman *) hat die elektrischen Wirkungen untersucht, die entstehen, wenn ein Magnetpol unbeweglich in die Nähe eines Leiters gestellt wird, der so gestellt ist, daß der darin entstehende elektrische Strom von einem Multiplicator mit einer astatischen Nadel angezeigt werden konnte, während weiches Eisen, andere Magnete mit gleich- oder ungleichnamigen Polen, und andere Körper dem Leiter genähert wurden. Die Erscheinungen gingen alle so vor sich, als ob der bewegliche Körper befestigt, und der Magnetpol beweglich gewesen wäre. Die stärksten elektrischen Ströme entstehen aus leicht begreiflichen Gründen, wenn der ungleichnamige Pol eines andern Magnets genähert und wieder entfernt wird. Gleichnamige waren ohne Wirkung, wenn

*) Poggend. Annal. XXVII. 471.

sie nicht von so ungleicher Stärke waren, daß die eine von ihnen durch Zusammenlegung ungleichnamige Polarität erlangen konnte.

Prideaux *) hat einige Versuche angestellt, um den Grund der thermoelektrischen Erscheinungen zu bestimmen. Er bekam indessen nur negative Resultate, woraus er schließt, daß die eigentliche Ursache, warum durch Erwärmung ein elektrischer Strom entsteht, noch völlig unbekannt ist. Bei seinen Versuchen fand er, daß, wenn Stücke von heißem und kaltem Kupfer zusammengelegt werden, +E. von dem heißen zu dem kalten gehe; mit Eisen war es umgekehrt. Zink zeigte die Abweichung, daß es sich unter $+200^{\circ}$ wie Kupfer verhielt, zwischen 200 und 250° keinen elektrischen Strom gab, und über 250° , besonders bei 400° , einen lebhaften Strom von dem kalten zu dem heißen gab.

Thermo-
Elektricität.

Botto **) gibt an, es sei ihm geglückt, mittelst 120 thermoelektrischer Paare von Platin- und Eisendrath und 140 Paare Wismuth-Antimon, woran je die zweite Junctur auf eine ganz ingenüose Art, etwas analog der Vorrichtung in Nobili's und Melloni's Thermoscop, erhitzt wurde, chemische Zersetzungen und die getrennten Bestandtheile einzeln auf jedem Drathe zu erhalten. — Jeder, welcher Nobili's Thermoscop von 40 bis 50 Paaren besitzt, kann sich von der elektrischen Natur des thermomagnetischen Stroms überzeugen; man braucht nur an die Leitungsdräthe Silberdräthe oder dünne Streifen von Silber zu befestigen, diese in eine Lösung von Salmiak zu leiten und einander

Versuche
von
Botto.

*) Phil. Mag. and Journ. III, 205. 262.

**) Poggend. Annal. XXVIII. 238.

so nahe wie möglich zu stellen; ohne sie jedoch berühren zu lassen. Erhält man dann eine Zeit lang die eine Seite des Thermoscops bei $+100^{\circ}$, und die andere bei 0° , so sieht man, nach weniger als $\frac{1}{2}$ Stunde, daß der eine Silberstreifen angelaufen ist, und der andere nicht. Spült man sie mit reinem Wasser ab und legt sie in das Tageslicht, so schwärzt sich der angelaufene Streifen, zum Beweis, daß er mit Chlorsilber überzogen war, daß also an dem positiven Pol allein Chlor abgeschieden war, folglich an dem entgegengesetzten Ammoniak frei geworden sein muß.

*Magnetische
Kraft in
ihrem ge-
wöhnlichen
Verhältniss.
Ist in-
coërcibel.*

Haldat *) hat eine ausführliche Beschreibung über Versuche mitgetheilt, die er anstellte, um auszumitteln, ob die magnetische Kraft von einem Körper oder unter einem Umstande eingeschlossen werden könne. Das Resultat ist, daß bis jetzt kein Körper bekannt ist, der nicht für die magnetische Polarität so vollkommen durchdringlich wäre, als wenn sich Nichts zwischen dem Magnetpol und dem Körper, auf den er wirkt, befände, und dies bleibt gleich, selbst wenn der dazwischen gesetzte Körper bis zum Weißglühen erhitzt ist. Wenn man glaubte, das Eisen besitze das Vermögen, die magnetische Kraft einzuschließen, so beruht dies nur auf seinem Vermögen, selbst polarisch zu werden, wodurch, unter gewissen Umständen, die polarische Kraft des Magnets neutralisirt wird. Diese Versuche stimmen mit denen von Scoresby überein (Jahresbericht 1833, p. 43.).

Hoffer's
Methode

Hoffer **) hat für die Magnetisirung von Hufeisenmagneten ein Streich-Verfahren angegeben, wel-

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 303.

**) Baumgartner's Zeitschrift, II. 197.

ches Aufmerksamkeit verdient. Man legt den zu magnetisirenden, geschmiedeten Stahl, und bringt einen Anker daran an. Nun setzt man die Pole des Hufeisenmagnets, womit gestrichen werden soll, auf die äußersten Enden des hufeisenförmigen Stahls, und zieht die Pole des Magnets den Schenkeln des ersteren entlang, bis über die Biegung hinaus, mit der Vorsicht, daß der Streichmagnet stets rechtwinklig auf den gestrichenen gehalten werde. Dies wird einige Male wiederholt, mit Beobachtung der Vorsicht, daß nicht beim Zurückführen des Magnets der liegende Stahl davon berührt werde. Nach einigen Streichungen hat der liegende Stahl so viel Polarität erlangt, als er erlangen kann; allein er hat in jedem seiner Pole dieselbe Art M., welche in dem Magnetpol war, womit er gestrichen wurde. Man kann auch durch Streichen von der Biegung aus nach den Polen zu magnetisiren; dann bekommt der neue Magnet ungleichnamige Pole mit dem streichenden. Das beim ersten Anblick Paradoxe im Resultat der ersten Streichungsmethode fällt weg, wenn man sich, statt eines Hufeisenmagnets mit Anker, zwei gerade Stahlstäbe vorstellt, die an beiden Enden durch Anker verbunden sind. Nach dem Streichen kann man beliebig den einen oder den anderen Anker wegnehmen, um einen Hufeisenmagnet zu haben, und folglich um beliebig einen zu bekommen, dessen Pole mit dem Streichmagnet gleichnamig oder ungleichnamig sind. Der streichende Pol nimmt stets seinen entgegengesetzten M. nach derselben Seite mit sich, wohin er sich bewegt.

Quetelet *) hat eine Reihe von Versuchen Ueber die angestellt über die Zunahme der magnetischen Polarität. Zunahme der

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 248.

magnet. Polarität in einem Magnetstahl mit der Anzahl der Streichungen vermittelst zweier anderer Magnete, die zur Magnetisirung des Magnetstahls angewendet werden. Er kam dadurch zu folgenden Resultaten:

1. Magnetisirt man bis zur völligen Sättigung einen vorher nicht magnetischen Stahl durch Streichen mit zwei Magneten, deren entgegengesetzte Pole mitten auf den Magnetstahl gesetzt, und dann jeder nach einem Ende gezogen werden, so ist die erhaltene magnetische Kraft ein Maximum in Hinsicht der Kräfte, die nachher bei demselben Stahl nach auf einander folgenden Umkehrungen der Pole erregt werden können.

2. Die Kraft, bis zu welcher der Stahl magnetisirt werden kann, nimmt für jedesmal ab, als die Pole umgekehrt werden; allein dabei wird stets die zuerst mitgetheilte Polarität leichter als die entgegengesetzte wiederhergestellt, und diese Verminderung des Polaritäts-Vermögens des Stahls, nach oft erneuerten Umkehrungen der Pole, nimmt mit jeder Umkehrung ab und hat zuletzt eine Grenze.

3. Ein Magnetstahl bekommt nicht alle Kraft, die er bekommen kann, wenn nicht das Streichen über seine ganze Oberfläche geschieht.

4. Die streichenden Magnete geben, unter übrigens gleichen Umständen, eine ihrer eigenen gleiche Kraft einen Magnetstahl von ihrer Gröfse, solchen aber, die verschiedene Dimensionen haben, eine Kraft, die sich wie der Cubus der homologen Dimensionen verhält, wie schon Coulomb gezeigt hat.

5. Streicht man schon magnetische Stahlstäbe mit anderen, die schwächer sind, so verlieren die ersteren an Kraft; wobei es aussieht, als bliebe der Rückstand in ihnen gleich der Kraft, welche sie durch die Magnetisirung mit den letzteren erlangt haben.

haben würden, im Fall die ersteren nicht schon im Voraus magnetisch gewesen wären.

6. Das Verhältniß der Kraft, welche ein Stahl durch auf einander folgende Streichungen bekommen kann, zur Anzahl der Streichungen, kann mit einer Exponential-Formel, die 3 Constanten enthält, ausgedrückt werden. Eine von diesen scheint den Werth mit der Gröfse des zu magnetisirenden Stahls zu ändern.

7. Sind die Magnete, womit das Streichen geschieht, gröfsere als der zu magnetisirende Stahl, so hat letzterer gewöhnlich seine halbe Kraft bei dem ersten, und seine ganze bei dem zwölften Streichen erlangt, worauf sie kaum merklich höher zu bringen ist.

In einer Abhandlung *), betitelt: »Ueber eine Methode, die Lage und Kraft des veränderlichen magnetischen Pols kennen zu lernen,« hat Moser durch eine mathematische Deduction zu zeigen gesucht, dafs die Annahme eines veränderlichen Magnetpols, welcher mit dem magnetischen Meridian einen Winkel von $69^{\circ} 3' 43''$ macht, und dessen Intensität sich zu der des Hauptpols $= 0,00187:1$ verhält, alle die Bedingungen erfüllt, welche die Declinations- und Inclinations-Verhältnisse hervorrufen.

*Magnetische
Phänomene
der Erde.
Theoretische
Untersuchungen
über die
magnet.
Polarität
der Erde.*

Moser nimmt an, dafs die magnetisch-polari-
schen Erscheinungen der Erde von dem Einflufs der
Sonne abhängen, und dafs sie einem jeden Theil
der Erde, aus welcher Materie er auch bestehen
mag, angehören. Dieser Einflufs ist nicht analog
dem eines Magnets, sondern beruht auf der erwär-
menden Kraft der Sonne. Ich will hier einen Aus-
zug aus seinen Ansichten mittheilen: Die Annahme

*) Poggend. Annal. XXVIII. 49. 273.

einer magnetischen Kraft bei anderen Körpern als Eisen und Stahl, hat, nach den neueren Entdeckungen, nichts Befremdendes. Das grofse Phänomen der Zunahme der magnetischen Intensität vom Aequator nach den Polen erklärt sich sogleich; es ist die in derselben Richtung statt findende Abnahme der Temperatur, wodurch sie hervorgebracht wird. Aufser dieser allgemeinen Vertheilung der Intensität kann auch die specielle, an verschiedenen Orten geltende, vorher gesagt werden. Sie mufs in Uebereinstimmung mit der Vertheilung der Wärme sein, welche durch Linien gleicher Wärme (Isothermen) graphisch dargestellt wird, und diese Uebereinstimmung ist in der That überraschend. Von der Ostküste Amerika's steigen die Linien gleicher Wärme, gleich denen gleicher magnetischer Intensität (Isodynamen), bis zur Westküste Europa's, erreichen daselbst ihre nördlichste Lage, und gehen dann zurück bis nach Asien, so dafs diese Linien sowohl in Asien als Amerika eine concave, und auf der Westküste der alten und der neuen Welt eine convexe Gestalt haben. Der südlichste Punkt der isothermen Linien, d. h. der Scheitel ihrer Concavität, fällt bei 110° östlicher Länge von Greenwich; der der isodynamischen Linien fällt auf dieselbe Stelle. Der eine nördlichste Theil der Isothermen, das heifst der Scheitel ihrer Convexität, fällt bei 10° östlicher Länge; der der isodynamischen Linien bei 20° östlicher Länge. Die andere Convexität ist für die Isothermen nicht ermittelt, aber für die isodynamischen Linien fällt sie bei 10° westlich vom Meridian der Behringstrafse. Der Grund dieser Uebereinstimmung liegt darin, dafs Länder, die gleiche Wärme haben, auch gleiche magnetische Intensität haben müssen, wodurch der Parallelismus dieser Linien bestimmt

wird. Man kann nicht einwenden, die isothermen Linien seien nur ideale Curven, die keine bestimmte, fortlaufende Gestalt haben, und dafs folglich aus einem Verhältnifs, das sich zu ungleichen Zeiten des Jahres, bis zum entgegengesetzten, veränderlich zeigt, ein anderes erklärt werde, welches zwar der Veränderlichkeit unterworfen ist, die aber doch nicht bis zur Umkehrung geht. Das Dasein der Isothermen ist durch dieselbe Jahrtausende lang wirkende Ursache in der Erdrinde befestigt, und nur die Temperatur dieser letzteren bewirkt die Krümmung der isodynamischen Linien.

Die Linien betreffend, welche gleiche Neigung haben (die Isoklinen), so gilt für sie nicht dasselbe, weil sie auf Ungleichheiten in dem Gange der isothermen Linien beruhen, welche sich sowohl nördlich als südlich von ihnen, auf dem Meridian jeder einzelnen Stelle befinden; ausserdem machen diese Linien nicht so grosse Biegungen, wie die isodynamischen.

Linien von gleich grosser Declination (oder isogonische) können nach den vorhergehenden bestimmt werden. Die Neigung des Compasses, so wie auch die magnetische Intensität, werden, wie eben erwähnt wurde, von wirkenden Kräften nördlich und südlich von dem Ort, wo man sie beobachtet, afficirt; die Declination dagegen von östlich und westlich liegenden. Auf den Summitäten der Convexität oder Concapität der isodynamischen Linien zeigt die Nadel im Allgemeinen richtig nach Norden, weil sie von beiden Seiten gleich von den isothermen Stellen influirt wird, weshalb Linien ohne Abweichung im Allgemeinen durch die Maxima und die Minima der isodynamischen Linien gehen. Nähert man sich aber von einer solchen Linie aus dem

auf- oder abwärts steigenden Theil der isothermen Linien, so wird die Nadel auf beiden Seiten ungleich afficirt, weil es auf der Breite des Orts auf der einen Seite wärmer ist, als auf der anderen. Geht man z. B. von einer Linie ohne Abweichung in dem concaven oder südlichen Theil nach einer östlich liegenden Convexität der isodynamischen Linien, so wird, wegen des Uebergewichts der Wärme auf der östlichen Seite, die Declination westlich; auf der Convexität wird sie wieder $=0$, auf der anderen Seite dagegen östlich.

Eine wichtige Frage bleibt hierbei noch übrig: welches die eigentliche Richtung des Magnetismus auf der Erde sei. Es gibt Orte, wo die Declinationsnadel um 50 und mehrere Grade von der Mittagslinie abweicht. Dafs man die Abweichung von dem Meridian aus zählt, ist also eine willkührliche Annahme, der man nur dann die richtige wird substituiren können, sobald man wüfste, wohin die Polarität der Erdmasse, abgesehen von den climatischen Störungen durch die Wärme, die Nadel richtet. Indessen ist die Beantwortung dieser Frage bereits in dem Obigen enthalten. Da daraus zu folgen scheint, dafs die Abweichung der Nadel ganz allein von jener ungleichen Wärmevertheilung herrührt, und da die Nadel, an allen Orten, wo jene auf beiden Seiten gleich ist, genau von Norden nach Süden zeigt, so wird damit bewiesen, dafs die Richtung der magnetischen Kraft der Erde diejenige ihrer Axe ist.

Ueber die Richtung der magnetischen Polarität der Erde, von Duperrey. In einer etwas später herausgekommenen Arbeit ist Duperrey *), bei Zusammenstellung seiner auf der Reise mit der Corvette la Coquille gemachten magnetischen Beobachtungen, zu Resultaten gekommen.

*) Le Temps, 25. Dec. 1833.

men, welche mit den vorhergehenden, von Moser angegebenen Verhältnissen die größte Aehnlichkeit haben. Die Beobachtungen mit dem Inclinationscompass, aus denen Duperrey die Lage des magnetischen Aequators zu bestimmen suchte, stimmen alle darin überein, daß sie denselben durch die Stellen der Erde, welche die höchste Mittel-Temperatur haben, gehen lassen, so daß die wärmste isotherme Linie der magnetische Aequator der Erde ist. Nach einer von Saigey ihm mitgetheilten Idee glaubt Duperrey bestätigt gefunden zu haben, daß die magnetische Abweichung eines Ortes von der Linie ausgedrückt wird, die man rechtwinklig auf die durch diesen Ort gehende isodynamische Linie zieht. Er fügt hinzu: Wirft man einen Blick auf eine Karte von isodynamischen Linien und zieht in Gedanken rechtwinklig Linien auf diese, so hat man die Abweichung eines jeden Ortes. Ueberall wo die isodynamischen Linien häufige Undulationen machen, findet man auch häufige Veränderungen in den beobachteten Abweichungen. — Nach einigen Darstellungen, die darauf hinausgehen, die Existenz eines Minimum-Punktes in der Temperatur, nordwestlich von Europa, nachzuweisen, der auch das Maximum der Intensität sein soll, fügt er hinzu: »Wir sehen, daß es eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung zwischen den Linien gleicher Temperatur und den Linien gleicher magnetischer Intensität gibt, denn sowohl die convexen als die concaven Scheitel der einen befinden sich genau auf denselben Meridianen mit den convexen und concaven Scheiteln der anderen Linien.« — Duperrey berechnet, daß sich die magnetische Intensität der beiden Halbkugeln wie die Oberfläche der südlichen magnetischen Halbkugel zur Oberfläche der nördlichen verhält, was nach ihm

= 100 : 101,5 ist, und damit berechnet er zugleich die mittlere Temperatur der südlichen Halbkugel um 0°,85 niedriger, als die der nördlichen.

**Änderung
der Declina-
tion der
Magnetnadel
durch be-
wölkten Him-
mel.**

Aus allen diesen Umständen wird also noch ferner bestätigt, was wir schon längst wußten, daß sowohl die jährlichen als täglichen Variationen der Magnetnadel auf der ungleichen Wärmevertheilung während der Jahres- und der Tageszeiten beruht. Dieser, durch die ungleiche Erwärmung der Erdoberfläche bedingte Einfluß wirkt an jedem Orte in dem Grade auf die magnetische Richtung, daß es durch genaue Beobachtungen bemerkbar werden kann, wenn der Himmel bedeckt ist, und also der erwärmende Einfluß der Sonnenstrahlen auf einzelne größere Stücke der Erdoberfläche verhindert ist. Schübler *) hat hierüber eine Reihe von Beobachtungen mitgetheilt, woraus hervorgeht, daß in der wärmsten Zeit des Jahres die Ablenkung an bewölkten Tagen um 4 bis 5 Minuten weniger betragen kann, als an völlig klaren. Im Winter ist die Variation viel geringer, ungefähr $1\frac{1}{2}$ Minute.

**Hansteen's
Intensitäts-
Karte.**

Im Jahresb. 1833, p. 48., habe ich angeführt, daß Hansteen seine Hypothese von zwei magnetischen Nordpolen und zwei Südpolen zurückgenommen hat, und zwar in Folge der Berechnung von Beobachtungen auf seiner Reise in Sibirien, die er zur Erforschung der magnetischen Polarität der Erde angestellt hat. Diese Angaben waren theils aus einem mir freundschaftlichst zugesandten Privatschreiben entnommen, dessen Inhalt ich für geeignet hielt, der königlichen Akademie mitgetheilt zu werden, theils aus einem an das Institut zu Paris adressirten Schreiben, dessen Inhalt in der Zeitung *Le Temps*, die über

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 94.

das, was in den Sitzungen des Instituts vorkommt, berichtet, mitgetheilt worden war. — Eine später abgefaßte Abhandlung des Professor Hansteen *), begleitet von einer Karte, welche die isodynamischen Linien auf der Erde, so wie sie ihm aus den neuesten Beobachtungen zu folgen scheinen, enthält ganz entgegengesetzte Angaben; z. B. **): *»So bestätigt sich also auf die klarste und befriedigendste Weise, dafs es in der nördlichen Halbkugel zwei magnetische Mittelpunkte oder Pole gibt, und dafs der westliche, in Nordamerika, eine merkbar gröfsere Intensität besitzt, als der östliche in Sibirien.«* In dieser Abhandlung führt Hansteen ferner als Resultat seiner Untersuchungen und Berechnungen an, dafs es in der südlichen Halbkugel zwei Maxima von Intensität auf denselben beiden Punkten gebe, wo die Abweichung und Neigung die Gegehwart zweier magnetischen Pole angedeutet haben. Hansteen berechnet, dafs sich der grösste Intensitäts-Unterschied auf der Erde wie 1:2,4 verhalte. Auch er findet die Intensität auf der nördlichen Halbkugel gröfser, als auf der südlichen. Schon längst hatte er auf das Verhältnifs zwischen der Mitteltemperatur eines Ortes und seiner relativen Lage zum Magnetpol aufmerksam gemacht. Aus den vorhandenen Beobachtungen zieht er den Schlufs, dafs es unzweifelhaft sei, dafs die Temperatur in der Nähe dreier Magnetpole weit niedriger ist, als an anderen Punkten in derselben Breite, und er findet es gegründet, dafs die magnetische Intensität, die niedrige Temperatur und das Polarlicht (Nordlicht), welche er als diesen Punkten angehörend betrachtet, eine

*) Poggend. Annal. XXVIII. 473. 578.

**) A. a. O. pag. 579.

gemeinschaftliche, aber noch unbekannte, dynamische Ursache im Innern der Erde haben. In dem Resultate von Hansteen's Arbeit liegt also ein gewisser Zusammenhang mit dem, was ich oben nach Moser und Duperrey anführte; aber bei Vergleichung der isothermen Linien mit den auf Hansteen's Karte verzeichneten isodynamischen ergibt es sich, daß je mehr man nach Norden geht, um so größer der Unterschied in der Größe der Bogen wird; die isodynamischen Linien biegen sich viel mehr als die isothermen, aber stets nach derselben Richtung hin. Der Unterschied in der Biegung ist jedoch außerordentlich, so daß dieselbe isodynamische Linie, welche ihren südlichsten Theil in Havanna bei ungefähr $24\frac{1}{2}$ Grad nördlicher Breite hat, über die Ostküste von Island bis zu 72 Grad nördlicher Breite zwischen Bäreneiland und Hammerfest geht, wo sie das Maximum ihrer Convexität erlangt, und dann ihre westlichste Concavität etwas nördlich von Peking bekommt; dieselbe isodynamische Linie, die von der Ostküste von Nord-Carolina, bei 35° Breite, ausgeht, geht gerade hinauf durch die Baffinsbai bei 80° Breite. Wenn also alle diese Angaben hinreichend zuverlässig sind, so scheint daraus zu folgen, daß in den wärmeren Theilen der Erde die isodynamischen Linien den isothermen ziemlich nahe folgen, aber in der Nähe der Pole in solcher Weise von ihnen abweichen, daß die Bogen der Isodynamen außerordentlich an Größe zunehmen, dennoch aber in derselben Richtung gehen, bis sie zuletzt wieder oben eine ganz eigene Richtung annehmen, die ovale Linien um zwei Punkte andeutet, von denen der eine in den nördlicheren Theil von Nordamerika, und der andere in den nordöstlichen von Asien fällt. Bemerkenswerth

ist, daß schon vor mehreren Jahren Brewster aus den Biegungen der Isothermen und Parry's Temperatur-Beobachtungen im hohen Norden berechnete, die Erde möchte in der Nähe des Pols zwei Punkte größter Kälte haben, welche mit den beiden magnetischen Polen zusammenfallen. — Mit gesteigertem Interesse erwarten wir die schon lange verzögerte Herausgabe von Hansteen's ausführlicher Berichterstattung über die Resultate, welche der Wissenschaft aus der von ihm in den Jahren 1829 und 1830 in dem nördlichen Theil Asiens auf Kosten der Norwegischen Staatskasse angestellten Reise erwachsen sind.

Während eines langen Aufenthalts in Asien und selbst in Peking hat G. Rufs*) die Intensität und Inclination einer Menge von Orten bestimmt, deren geographische Lage auch zugleich näher bestimmt wird.

Im letzten Jahresb., p. 44., erwähnte ich des verbesserten Apparats, dessen sich Gauss zu Beobachtungen der magnetischen Kraft der Erde bedient. Die von ihm mit diesem Apparat angestellten Versuche haben eine für die Lehre von den magnetischen Erscheinungen der Erde höchst wichtige Arbeit veranlaßt, die zum Endzweck hat, die Intensität der erdmagnetischen Kraft, durch Vergleichung mit der Schwerkraft, auf ein absolutes Maafs zurückzuführen. In Betreff der näheren Ausführung muß ich auf die Abhandlung selbst verweisen**), die gleich ausgezeichnet ist durch ungewöhnliche Klarheit der Darstellung und Tiefe der Ideen.

Die magnetische Intensität der Erde zurückgeführt auf absolutes Maafs.

*) Astron. Nachrichten, No. 253.

**) Poggend. Annal. XXVIII. 241. 591.

Verbesserte
Construction
der Inclina-
tionsnadel.

Christie *) hat eine Verbesserung in der Construction der Inclinationsnadel vorgeschlagen, die zum Endzweck haben soll, die Umtauschung der Pole der Nadel zu vermeiden, um den Fehler zu berichtigen, der durch die Stellung des Oscillations-Centrums in den Schwerpunkt mit genauer Noth vermieden werden kann. Der Vorschlag besteht darin, den Schwerpunkt vor den Oscillationspunkt in eine Linie zu legen, die zugleich rechtwinklig auf die Axe der Nadel, und auf die Axe, um die sie oscillirt, ist, wodurch es, wenn die relative Stellung bekannt ist, möglich wird, durch Rechnung aus dem Resultat der Beobachtungen sowohl die Inclination als die magnetische Intensität ohne Umwendung der Pole zu bestimmen. Weniger möglich auszuführen möchte ein anderer Vorschlag sein, nämlich zwei ganz gleiche Nadeln auf dieselbe Axe zu setzen, im Uebrigen mit Beobachtung desselben Prinzips.

Allgemeine
physikalische
Verhältnisse.
Fall-Versuche
über die
Umdrehung
der Erde.

Ueber die Umdrehung der Erde um ihre Axe sind in den Freiburger Gruben von Reich Fall-Versuche angestellt worden **). Bekanntlich hat die Oberfläche der Erde eine grössere Umdrehungsgeschwindigkeit als ihre inneren Theile, da der Kreis, der in 24 Stunden beschrieben werden soll, um so kleiner wird, je mehr man sich der Erdaxe nähert. Wenn folglich ein Körper von der Erdoberfläche in einige Tiefe hinab in einen Schacht fällt, und dabei seine grössere Rotationsgeschwindigkeit behält, so kann er nicht mehr in einer senkrechten Linie fallen, sondern muss östlich von ihr abfallen. Diefs zeigte schon Newton zu seiner Zeit. Nach ihm wurden ähnliche Versuche von Gaglielmini in

*) Phil. Mag. and Journ. III. 215.

**) Poggend. Annal. XXIX. 494.

Bologna, und von Benzenberg auf dem Michaelsturm in Hamburg und einem Kohlenschacht in Schlebusch angestellt. Ihre Versuche bestätigten die Theorie, sie fanden aber dabei zugleich eine geringe Abweichung nach Süden, welche die Theorie nicht voraussetzt. Benzenberg erneuerte daher seine Versuche in dem Kohlenschacht, wo sie nicht mehr vorkam. Reich hat den Versuch in dem Dreibrüderschacht bei Freiberg bei einer Fallhöhe von 158,5407 Meter (nahe an 470 Fufs) wiederholt, und zwar mit all der Genauigkeit, die ein so deli- cater Gegenstand der Untersuchung erfordert. Als Resultat seiner Versuche erhielt er eine östliche Ab- weichung von der Lothlinie von 28,396 Millimeter; aber auch eine südliche von 4,374 Millimeter. Nach der Olbers'schen Formel berechnet, würde die öst- liche Abweichung 27,512 Millimeter betragen, was also nur um 0,77 eines Millimeters von dem beob- achteten Resultat abweicht; allein, wie schon Ben- zenberg bemerkt, ist die bestimmte Tendenz zur Abweichung nach Süden sonderbar.

Morin *) hat eine Reihe von Untersuchungen über Friction angestellt, die er auf eine Menge ver- schiedener Körper ausdehnte, die bei den in der Industrie angewandten Instrumenten und Maschinen über einander zu gleiten haben. Da das detaillirte Resultat dieser Versuche eigentlich mehr technischen als theoretischen Werth hat, so begnüge ich mich hier mit der blofsen Anzeige dieser Arbeit.

Versuche
über
Friction.

Weber **) hat auf eine Vorsichtsmaafsregel aufmerksam gemacht, die zu beobachten ist, wenn man die Elasticität der Körper aus den beim An-

Vorsichts-
maafsregeln
bei Bestim-
mung der

*) Annales des Mines, IV. 271. oder Sept. Oct. 1833.

**) Poggend. Annal. XXVIII. 324.

Elasticität
der Körper.

schlagen entstehenden tönenden Schwingungen bestimmen will. Sie besteht darin, daß man die Aenderung in der Elasticität des Körpers bemerkt, die in der Richtung entsteht, in der er eingeklemmt ist, und die in keiner anderen Richtung statt findet, die aber veranlassen könnte, eine solche Ungleichheit in der Elasticität in ungleichen Richtungen, wie sie die nicht zum regulären System gehörenden Krystalle zeigen, zu vermuthen. Weber begleitet seine Angabe von Versuchen über die Ungleichheit, die durch Festklemmung in ungleichen Richtungen entsteht.

Haarröhr-
chenkraft.

Link *) hat über die Haarröhrchenkraft Versuche angestellt. Er wendete ebene Scheiben an, die so zusammengestellt wurden, daß sie einen sehr spitzen Winkel mit einander bildeten, und so Flüssigkeiten in den Winkel aufzogen. Das Resultat seiner Versuche war, daß bei gleichem Winkel folgende Flüssigkeiten gleich hoch zwischen Scheiben von Glas aufstiegen: reines Wasser, Salpetersäure, eine Lösung von Kalihydrat in dem 6fachen Gewichte Wassers, Spiritus vini rectificatissimus und Aether. Zwischen Scheiben von Glas, Kupfer und Zink stieg das Wasser bei gleichem Winkel gleich hoch. Zwischen mit Talg bestrichenen Scheiben von Holz stieg das Wasser weniger hoch, konnte aber nach dem Eintauchen auf derselben Höhe, auf die es von den anderen aufgezogen wurde, erhalten werden.

Hydrostati-
sche Ver-
suche.

Thayer **) beschreibt einige hydrostatische Phänomene, die entstehen, wenn zwei oder mehrere Flüssigkeiten, die sich nicht vereinigen, in ein cylindrisches Gefäß gegossen werden, und man dieses Gefäß, welches nicht damit angefüllt sein darf, ent-

*) Poggend. Annal. XXIX. 404.

**) L'Institut.

weder wie einen Pendel schwingen, oder um seine Axe sich drehen läßt. Die hierbei beobachteten Erscheinungen betreffen die Scheidungsflächen zwischen den ungleichen Flüssigkeiten, von denen ein Theil, wiewohl auf den ersten Blick unerwartet, mit dem, was aus den Gesetzen der Schwere folgt, übereinstimmt; andere aber, besonders unter der Rotation, scheinen nach Thayer's Meinung für eine spezifische Mitwirkung der Ungleichheit in der Natur der Flüssigkeiten zu sprechen. Folgendes Beispiel mag genug sein: gießt man in das Gefäß zuerst Wasser, darauf Oel und auf dieses Alkohol, und läßt es um seine Axe rotiren, so wird die obere Fläche der zwischenliegenden Oelschicht nach oben concav, und die untere nach unten convex; aber mit der Rotationsgeschwindigkeit vergrößert sich die Vertiefung nach Oben in einem größeren Verhältniß als die Convexität nach Unten, so daß sich endlich Wasser und Alkohol in der Mitte berühren, und das Oel eine ringförmige Schicht bildet, welche jene an dem Umkreise von einander trennt.

Walker*) hat über den Widerstand von Flüssigkeiten gegen Körper, die darin bewegt werden, Versuche angestellt. Sie wurden in den Ostindischen Dokken zu London ausgeführt mit einem Boot von 23 Fufs Länge und 6 Fufs Breite, mit fast vertikalen Vorder- und Hintersteven, wovon der eine mit einem Winkel von 42° , und der andere mit einem von 72° endigte; der Widerstand wurde mit einem Dynamometer gemessen. Die Resultate sind in tabellarischer Form mitgetheilt, und das allgemeine Resultat scheint zu sein, daß bei leichten Fahrzeugen Spitzwinkligkeit am Hintersteven noth-

Widerstand
der Flüssig-
keiten gegen
die Bewe-
gung von
Körpern.

*) Phil. Transact. 1833. Letzter Theil.

wendiger ist, als am Vordersteyen, dafs aber das Verhältnifs umgekehrt ist bei Fahrzeugen, die grofse Lasten tragen. Aus anderen Versuchen schliesst Walker, dafs bei einer flachen Fläche, die sich mit einer Geschwindigkeit von 1 englischen Meile in der Stunde bewegt, der Widerstand des Wassers nicht $1\frac{1}{4}$ englische Pfund auf den englischen Quadratzoll übersteigt, dafs er sich aber bei gröfseren Geschwindigkeiten in einem bedeutend höheren Verhältnifs, als das Quadrat der Geschwindigkeit, vermehrt.

Versuche
über einen
aus einer
runden Oeff-
nung ausflie-
ssenden
Wasserstrahl.

S a v a r t *) hat Versuche angestellt über die Beschaffenheit eines Wasserstrahls, der durch eine kreisrunde Oeffnung in einer dünnen Wand ausfließt, und zieht daraus folgende Resultate: Betrachtet man ihn seiner ganzen Länge nach, so sieht man ihn dicht an der Oeffnung klar und allmählig schmäler werdend, darauf wird er unklar, und bei näherer Betrachtung sieht man, dafs er aus einer gewissen Anzahl verlängerter Anschwellungen besteht, deren Durchmesser stets gröfser als der der Oeffnung ist. Der unklare Theil besteht aus nicht zusammenhängenden Tropfen, die in ihrem Fall periodische Form-Veränderungen erleiden, wodurch Anschwellungen entstehen, und in welchen das Auge nichts Anderes als einen continuirlichen Strahl bemerkt, weil die Tropfen in einem kürzeren Zeitmoment auf einander folgen, als der Eindruck von jedem einzelnen Tropfen auf die Netzhaut dauert. Die Bildung dieser Tropfen geschieht durch ringförmige Anschwellungen, die auf dem klaren Strahl ganz nahe an der Oeffnung entstehen, und in gleichen Zeiträumen auf einander folgen. Diese ringförmigen Anschwellun-

*) Poggend. Annal. XXIX. 353. L'Institut Nö. 33. p. 275.

gen entstehen durch eine periodische Folge von Pulsationen, die in der Oeffnung statt finden, so daß der Ausfluß darin, statt gleichförmig zu sein, periodenweise veränderlich ist. Die Anzahl dieser Pulsationen ist, auch unter schwachem Druck, stets groß genug, um durch ihre schnelle Aufeinanderfolge hörbare Töne zu geben, die mit einander verglichen werden können. Ihre Anzahl beruht auf der Schnelligkeit des Ausflusses, und steht zu derselben in einem geraden, und zum Durchmesser der Oeffnung in einem umgekehrten Verhältniß. Sie scheinen für alle Flüssigkeiten gleich zu sein, und nicht von der Temperatur verändert zu werden. Man kann die Weite dieser Pulsationen bedeutend vermehren, wenn man die ganze Masse der Flüssigkeit, so wie auch die Wände des Gefäßes, in Schwingungen von gleicher Periode versetzt, wodurch der Zustand und die Dimensionen des Strahls merkwürdige Veränderungen erleiden können. Die Länge des klaren Theils des Strahls kann auf Nichts reducirt sein; während die Anschwellungen eine Regelmäßigkeit in der Form, eine Weite und Durchsichtigkeit erlangen, die sie vorher nicht hatten. Ist die Anzahl der mitgetheilten Schwingungen verschieden von der der Pulsationen in der Oeffnung, so kann die der letzteren bis zu einem gewissen Grad von der ersteren verändert werden; aber bei allem dem bleibt die Menge des Ausfließenden unverändert. Der Widerstand der Luft hat keinen Einfluß auf den Strahl. Zwischen gerade in die Höhe gehenden Strahlen und solchen, die in schiefer Richtung gehen, bemerkt man keinen anderen Unterschied, als daß die Anzahl der Pulsationen in der Oeffnung in dem Grade abzunehmen scheint, als sich die Richtung des Strahls der vertikalen nähert. Welche

Richtung ein Strahl haben mag, so nimmt doch sein Durchmesser in einer gewissen Entfernung von der Oeffnung sehr rasch ab. Fällt der Strahl gerade herunter, so reicht die Verschmälerung so weit, bis die Durchsichtigkeit aufhört. Dasselbe ist auch bei einem horizontal gehenden Strahl der Fall. Schiefst er aber schief in die Höhe, unter Winkeln von 25° bis 45° mit dem Horizont, so sind, von der am meisten zusammengezogenen Stelle an, die nun an der Oeffnung liegt, alle auf die vom Strahl beschriebene Curve rechtwinkligen Durchschnitte gleich groß. Aber für Winkel über 45° hat der Strahl ein durchsichtiges Stück, welches von der zusammengezogensten Stelle an im Durchmesser zunimmt, so dass nur in diesem Falle der Strahl eine Stelle hat, die eigentlich zusammengezogen genannt werden kann.

Savart *) hat ferner den senkrechten Fall des liquiden Strahls auf eine ebene Scheibe untersucht. Hierbei vertheilt er sich in eine am Rande gleichsam gefranzte runde Scheibe. In Betreff des Einzelnen verweise ich auf die Abhandlung. Als Nebenresultat fand er, dass Strahle von Flüssigkeiten nicht die Eigenschaft haben, reflectirt zu werden, sondern stets der Oberfläche des Körpers, auf den sie stoßen, folgen; dass Wasser bei seinem Maximum von Dichtigkeit ein Maximum von Dickflüssigkeit (Viscosité) hat, so wie es ein Minimum davon hat, welches zwischen $+1^\circ$ und 2° fällt. Die dem Strahl eigenthümlichen Schwingungen verschwinden nicht durch Anstoßen, wenn nicht der Druck sehr gering ist. Ausser den periodischen Pulsationen, die den ausfließenden Strahlen im Allgemeinen angehören, scheinen sich noch in der Flüssigkeit im Re-

ser-

*) Poggend. Annal. XXIX. 356.

servoir rasche Zustands-Veränderungen zu bilden, die in bestimmten Zwischenzeiten eintreffen, gerade so wie wenn sich periodisch verschiedene Verhältnisse der Geschwindigkeit des Strahls einstellten. Die Form und GröÙe der durch den Anstofs des Strahls gebildeten Scheibe ist durchaus gleich, auch wenn der Anstofs mit dem zusammengezogen aussehenden Theil des Strahls geschieht, woraus Savart schließt, daß diese Verminderung im Durchmesser des Strahls nur scheinbar sein möchte.

Hagen *) hat Untersuchungen angestellt über den Seitendruck, der von trockenem Sand ausgeübt wird, so wie auch über die Friction, welche bei seinem Ueberfließen auf die Körper, über und um welche er fließt, ausgeübt wird. Ich verweise auf die Abhandlung.

Druck und
Friction von
Sand.

Die Eigenschaft der Gase, in ungleichen relativen Verhältnissen durch äußerst feine Oeffnungen und poröse Körper zu gehen, deren in den vorhergehenden Jahresberichten zu wiederholten Malen erwähnt worden ist, und worüber Mitchell's ausführliche Untersuchung im Jahresb. 1833, p. 56., angeführt wurde, ist der Gegenstand einer weiteren Untersuchung von Graham **) gewesen, der dabei die Absicht hatte, die relativen Mengen mehrerer Gase zu bestimmen, die in einer gegebenen Zeit sich mit einander auswechseln. Als porösen Körper nahm Graham Pfropfen von Gyps, die er in das eine Ende offener Glasylinder goß, und die er nach dem Erstarren in der Luft oder durch Erwärmung bei $+93^{\circ}$ trocknen ließ. Beim Trocknen eines solchen erstarr-

Ueber die
Diffusion von
Gasen.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 17. 297.

**) Phil. Mag. and Journ. II. 175. 269. 351., und Poggend. Annal. XXVIII. 331.

ten Gypspfropfens gehen 26 Proc. seines Gewichts Wasser weg, welches die Zwischenräume zurückläßt, die dann hauptsächlich die Poren des Pfropfens ausmachen, aber nicht groß genug sind, um das so verschlossene Ende des Cylinders für den gewöhnlichen atmosphärischen Druck undicht zu machen. Wird die Röhre über einer Sperrflüssigkeit mit einem Gas gefüllt, so tauscht sich das Gas gegen atmosphärische Luft aus, welche an seiner Stelle eindringt, und senkt oder erhebt man die Röhre während des Versuchs allmählig, so daß die Sperrflüssigkeit inwendig und auswendig gleich hoch steht, und der Luftdruck auf beiden Seiten des Gypspfropfens gleich ist, und vergleicht zuletzt, wenn nur atmosphärische Luft in der Röhre zurückgeblieben ist, deren Volum mit dem Volum des ausgewechselten Gases, so erhält man einen Begriff vom Diffusionsvermögen des Gases vergleichungsweise mit dem der Luft. Für ein Volumen atmosphärischer Luft, welches man auf diese Weise nach beendigtem Versuch in der Röhre findet, sind 3,83 Volumen Wasserdampf durch den Pfropf weggegangen. Als Graham die verschiedenen Volumen mehrerer verschiedener Gase, die von einem Volumen atmosphärischer Luft ersetzt wurden, verglich, fand er, daß sich die einander verdrängenden Volumen umgekehrt wie die Quadratwurzel der Dichtigkeit oder des specifischen Gewichts der Gase verhalten. Folgendes ist eine tabellarische Aufstellung seiner Resultate:

| G a s e | Spec. Ge- wicht *) = δ . | $\sqrt{\frac{1}{\delta}}$ | Gasvolum gegen 1 Volum. Luft aus- gewech- selt. |
|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--|
| Wasserstoffgas | 0,0688 | 3,8149 | 3,83 |
| Kohlenwasserstoffgas | 0,555 | 1,3414 | 1,344 |
| Oelbildendes Gas | 0,972 | 1,0140 | 1,0191 |
| Kohlenoxydgas | 0,972 | 1,0140 | 1,0149 |
| Stickgas | 0,972 | 1,0140 | 1,0143 |
| Sauerstoffgas | 1,111 | 0,9487 | 0,9487 |
| Schwefelwasserstoffgas | 1,1805 | 0,9204 | 0,95 |
| Stickoxydulgas | 1,527 | 0,8091 | 0,82 |
| Kohlensäuregas | 1,527 | 0,8091 | 0,812 |
| Schwefligsäuregas | 2,222 | 0,6708 | 0,68 |

Die Uebereinstimmung zwischen der zweiten oder berechneten Columnne und der dritten ist sehr befriedigend. Indessen wäre zu wünschen gewesen, daß die Versuche mit größerer Schärfe ausgeführt worden wären. Die meisten Gase wurden über Wasser versucht. Da aber das Wasser nicht an den Pfropfen kommen durfte, wodurch seine Porosität beeinträchtigt worden wäre, so wurde die Röhre mit Luft umgekehrt in das Wasser gestellt, und die Luft, so nahe es möglich war, mit einem umgekehrten Heber ausgesogen, ohne das Wasser an den Pfropfen kommen zu lassen. Das Volumen der zurückbleibenden Luft wurde bestimmt und in Rechnung gebracht. Die Gase waren alle feucht, darum wurde die Röhre um den Gypspfropfen herum mit feuchtem Papier umwickelt, damit auch die eindringende Luft feucht sein sollte. Vorrichtungen der

*) Die meisten derselben sind fehlerhafte Thomson'sche Gewichte, die ich nicht reducirt habe, da hier der Fehler nur sehr geringen Einfluß hat.

Art können zu Probeversuchen recht passend sein; aber es lohnt nicht der Mühe, nach denselben, wie hier geschehen ist, Zehntausendtheile von Volumen zu bestimmen. Es genügt, wenn man in den Hunderttheilen sicher sein kann. In Betreff der Ursache dieser Erscheinung, die ganz analog ist der Endosmose bei den Flüssigkeiten, so sucht Graham zu zeigen, daß sie nicht auf einer Condensation in den Poren des Gypses beruht; denn bei $+14^{\circ}$ findet bei den meisten Gasen keine Absorption statt, und bei $+25^{\circ}$ nur eine geringe, das Ammoniakgas ausgenommen, wovon mehrere Volumen aufgenommen werden. Auch beruht sie nicht auf einem bestimmten Vermögen, vermittelt eines gewissen Luftdrucks geschwinder durch die Poren des Gypses auszufließen, da diese Geschwindigkeit in keinem Verhältniß zu ihren relativen Diffusionsquantitäten stand.

Ueber die
innere Structur
der unorganischen
Körper.

Gaudin *) hat den Anfang seiner Speculationen über die innere Structur der unorganischen Körper mitgetheilt, und hat mit den Gasen begonnen. (Vergl. Jahresb. 1834, p. 53.) Gleichwie man in der Mathematik von gewissen Axiomen ausgeht, so verfährt auch Gaudin. Das Hauptaxiom ist der von Ampère aufgestellte Satz: daß in allen Gasen der Abstand zwischen den Atomen gleich ist, und fügt man das von Gay-Lussac bestimmte Verhalten hinzu, daß sich die Gase in geraden Multipeln ihrer Volumen mit einander verbinden, so ist die Basis, von der er ausgeht, aufgerichtet. Was das Axiom betrifft, so hat es eine der Eigenschaften der Axiome, nicht durch Beweise widerlegt werden zu können; es hat aber eine andere, welche die erstere aufhebt, nämlich nicht durch Beweise unter-

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 113.

stützt zu werden. Hierdurch wird aus dem Axiom eine Hypothese, deren Richtigkeit oder Unrichtigkeit mit der Zeit auszumitteln übrig ist. Die Vorstellungen, die wir uns bis jetzt von den Volum-Veränderungen bei der gegenseitigen Vereinigung zweier oder mehrerer Gase gemacht haben, scheinen zu einem anderen Resultat zu führen, daß sich nämlich der Abstand zwischen den Atomen in zusammengesetzten Gasen verändert, weil auf ein gegebenes Volumen die Anzahl der zusammengesetzten Atome öfters z. B. um die Hälfte geringer wird, als die Anzahl der einfachen Atome auf dasselbe Volumen war. Um diesem Stein des Anstoßes zu begegnen, nimmt Gaudin Dumas's Idee von theilbaren Atomen auf, macht sie aber auf folgende Weise viel weniger widerwärtig: Ein Atom ist ein kleiner, sphäroidischer, homogener und wesentlich antheilbarer Körper; aber mehrere Atome legen sich zu zwei-, drei-, vier-, fünf- und vielatomigen Moleculen zusammen. Zwischen diesen Moleculen ist der Abstand in den Gasen gleich groß. Wenn sich die Gase einfacher Körper ohne Volumveränderung mit einander verbinden, so wird die entsprechende Anzahl Atome des einen Elementes gegen Atome des anderen ausgetauscht, so daß die Anzahl der Molecule des zusammengesetzten Körpers gleich wird mit der Anzahl der Molecule der einfachen Körper zusammengelegt. Ist dagegen das Gasvolumen der verbundenen Körper nachher geringer, so ist die Anzahl der Molecule des zusammengesetzten Körpers geringer geworden, als die Summe der der einfachen, und das Volumen hat sich zusammengezogen, so daß der Abstand zwischen den neuen Moleculen derselbe wird. Um dies durch Beispiele klar zu machen, nimmt Gaudin an, Sauerstoffgas, Was-

serstoffgas und Stickgas enthielten zweiatomige Molecule. Wenn sich 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas zu 2 Volumen Wassergas vereinigen, so machen die zusammengesetzten Atome des Wassers dreiatomige Molecule aus, zwischen denen der Abstand in 2 Volumen derselbe wird, wie zwischen den zweiatomigen in 3 Volumen. Das Ammoniakgas, welches das halbe Volumen der Bestandtheile einnimmt, hat aus 4 einfachen zusammengesetzte Atome, die vieratomigen Moleculen entsprechen. Im Salzsäuregas, welches dasselbe Volumen hat, wie das Chlor und Wasserstoffgas, woraus es zusammengesetzt ist, sind die Molecule der beiden einfachen Gase zweiatomige. In einem jeden ihrer Molecule wird ein Molecul Chlor gegen ein Molecul Wasserstoff ausgetauscht, und dadurch bekommt das Salzsäuregas ebenfalls wieder zweiatomige Molecule, wodurch der Abstand derselben und das Volumen des Gases unverändert bleibt. — Diese ganze Darstellung mag gewiss nur ein Spiel der Phantasie sein, aber die Idee von gruppirten Atomen auch in den Gasen der einfachen Körper, hat etwas lockendes. Die bestimmten Krystallformen einfacher Körper, und die Neigung, dieselben anzunehmen, kann nicht erklärt werden ohne Annahme einer bestimmten Neigung, sich vorzugsweise auf eine gewisse Art zu gruppiren, und die im vorigen Jahresb., p. 59 — 63., erwähnten Verhältnisse im specifischen Gewicht des gasförmigen Phosphors und Schwefels scheinen keine andere Erklärung zuzulassen. Besteht dann in dem Quecksilbergas die Gruppe aus einer gewissen Anzahl einfacher Atome, so enthalten die Gruppen im Sauerstoffgas 2, die im Phosphorgas 4, und die im Schwefelgas 6 Mal so viel. Findet eine solche Gruppierung statt, so ist sie natürlich in allen Gasen vor-

banden, und etwas Anderes, als die relative Anzahl von Atomen in den Gruppen, kann nicht bekannt werden. — Gaudin hat diese Speculationen zur Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung der Borsäure und Kieselensäure anzuwenden versucht. Weiter unten werde ich darauf zurückkommen.

Gaudin's Arbeit hat Baudrimont zu einer vorläufigen Mittheilung seiner Hauptresultate veranlaßt *), wie folgt: 1) Alle Atome sind gleich groß. 2) Sie sind Würfel. 3) Der Würfel kann, den Haüy'schen Demonstrationen ganz entgegen, alle Krystallformen veranlassen. 4) Die Atome sind viel näher in vollkommener Berührung, als man vermuthet. 5) Die gewöhnlichen chemischen Formeln drücken zuweilen richtig die wirkliche Anzahl von Atomen aus, zuweilen aber nur die relative. 6) Das Wasser geht, in seine Elemente zerlegt, in die Zusammensetzung der Krystalle ein, und hat auf ihre Form Einfluß, so daß ein wasserhaltiges Salz nicht dieselbe Form wie das wasserfreie haben kann. 7) Zusammengesetzte Körper aus mehr als 2 Elementen als Verbindungen von binären Körpern enthaltend zu repräsentiren, ist durchaus unrichtig, sowohl bei organischen als unorganischen Körpern. In jeder Verbindung ist jedes Atom für seine eigene Rechnung enthalten, daher ist die Guyton'sche (jetzt gebräuchliche) Nomenclatur eben so unrichtig, wie alle darauf gegründeten Classificationen. Dasselbe gilt von Berzelius's elektrochemischer Theorie. 8) In Folge hiervon muß eine große Menge Atomgewichte verändert werden, womit Baudrimont beschäftigt ist; und 9) sind Elektrizität, Licht und Wärme den materiellen Moleculen innewohnend,

Form der
Atome.

*) Journ. de Ch. med. IX. 40. Vgl. Jahresb. 1833, p. 53.

welche davon eine bestimmte Dosis enthalten, gleich wie dieß mit der Schwerkraft der Fall ist. — Ich habe diese Resultate mit Baudrimont's eigenen Worten angeführt. Man sieht, er bedroht uns mit einer vollkommenen Umgeißung der Wissenschaft.

Ganz neue
chemische
Theorie.

Aber nicht allein von dieser Seite wird unser altes Lehrgebäude bedroht. Longchamp *) belehrt uns über das, was wir vorher für wahrscheinlich hielten, eines ganz Anderen. Er hat der Wissenschaft eine neue Theorie gegeben, die der Hauptsache nach auf 2 Basen beruht. Die erste: Verbindung ist in nicht mehr als 3 Verhältnissen möglich, nämlich $A+B$, $A+2B$ und $B+2A$. Schwefelsäure und Salpetersäure können nach diesem Gesetz nicht die Zusammensetzung haben, die wir ihnen beilegen. Die erstere besteht aus 1 Atom schwefliger Säure und 2 Atomen Wasserstoffsuperoxyd. Verbindet sich eine Basis mit der wasserhaltigen Säure, so nimmt die Basis die halbe Sauerstoffmenge vom Superoxyd, das Wasser wird abgeschieden, und das neugebildete Salz ist die Verbindung von schwefliger Säure mit diesem höheren Oxyd. Daher erhält man dasselbe Salz, wenn Schwefelsäure mit gelbem Bleioxyd, und wenn schweflige Säure mit braunem Bleioxyd gesättigt wird. Longchamp's Theorie erlaubt uns nicht eine wasserfreie Schwefelsäure zu haben. Die Salpetersäure enthält Gay-Lussac's salpetrige Säure (\ddot{N}), wovon 1 Atom mit 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd verbunden ist. — Diese Theorie beraubt uns noch ferner der wasserfreien salpetrigen Säure und der wasserfreien Jodsäure; an Ueberchlorsäure und Uebermangansäure und deren Salze ist nicht mehr zu den-

*) Journ. de Chimie med. IX. 348.

ken, sie sind daraus ganz verbannt. Die zweite Basis dieser Theorie ist, daß alle Metalle, welche mit Säuren Wasserstoffgas entwickeln, diesen Wasserstoff als Bestandtheil enthalten in Verbindung mit einem besonderen Radical. Ihre Oxyde sind Verbindungen dieses Radicals mit Wasser. Die übrigen Metalle enthalten wahrscheinlich keinen Wasserstoff, aber vielleicht etwas Anderes Analoges, wie z. B. das Blei, wovon Longchamp nicht zu wissen scheint, daß es sich mit Wasserstoffgas-Entwicklung in kochender Salzsäure auflöst. Ich will nur noch hinzufügen, daß, nach dieser Theorie, das Eisenoxyd aus dem wasserfreien Radical des Eisens mit 2 Atomen Sauerstoff besteht, und also doppelt so viel Sauerstoff als das Oxydul enthalten muß, dessen Wasserstoffgehalt das eine Sauerstoffatom ersetzt. Daraus folgt, daß in Longchamp's Atomgewichten 2 Atome Wasserstoff eben so viel wie $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff wiegen, was gerade 4 Mal so viel ist, als man wirklich gefunden hat. Das Angeführte mag genug sein, den Werth dieser todtegeborenen Revolution in der Wissenschaft darzulegen.

Mitscherlich *) hat eine höchst wichtige Untersuchung über das Verhältniß zwischen dem specifischen Gewicht der Gase und den chemischen Proportionen angestellt, um eine sicherere Kenntniß über das Verhältniß der Volumen zum Atomgewicht zu erlangen. Diese Art von Untersuchung wurde bekanntlich zuerst von Dumas begonnen, der bis jetzt der einzige war, der Resultate, auf diesem Wege erhalten, mitgetheilt hat; man findet sie im Jahresberichte 1828, p. 79., zusammengestellt. Mitscherlich hat die Methode etwas abgeändert.

Ueber das
Verhältniß
des spec.
Gewichts der
Gase zu
bestimmten
Proportionen.

*) Poggend. Annal. XXIX. 193.

Dumas erhitzte seinen Apparat, der aus einem Glaskolben mit einer haarfein ausgezogenen Oeffnung bestand, in einem Bad von Schwefelsäure oder leicht schmelzbarem Metall, Mitscherlich erhitzt in einem cylindrischen Gefäß, das ebenfalls mit einer haarfein ausgezogenen Oeffnung versehen ist, und, von Luft umgeben, in einem kupfernen Cylinder liegt, und von Außen gleichförmig von einem Luftstrom erhitzt wird, so daß die Wärmequelle so gleichförmig wie möglich wird. Die Temperatur, welche das mit Dampf gefüllte Gefäß im Augenblick des Zuschmelzens hatte, wurde durch Anwendung eines ganz gleich großen und gleich beschaffenen Gefäßes von Glas bestimmt, welches im Cylinder neben dem ersteren liegt und absolut wasserfreie Luft enthält. Dieses Gefäß wird zu gleicher Zeit mit dem, welches den zum Wägen bestimmten Dampf enthält, zugeschmolzen. Wird dann das mit Luft gefüllte Rohr unter Quecksilber geöffnet, und das alsdann darin enthaltene Luftvolum bestimmt und mit dem verglichen, welches das Rohr ursprünglich bei einem gewissen Wärmegrad und demselben atmosphärischen Druck enthielt, so erhält man durch eine leichte Rechnung aus dem bekannten Ausdehnungsverhältniß der Luft die Temperatur derselben. In anderen Fällen wandte Mitscherlich theils das leicht schmelzbare Metall, theils ein Bad von Chlorzink an, welches besser als andere Liquida sich zu diesem Zweck eignet, bei allen Temperaturen flüssig bleibt und anfangendes Glühen verträgt, ehe es sich zu verflüchtigen anfängt. Das Metallbad drückt bei höherer Temperatur das Glasgefäß leicht zusammen. Wird dieses oder das Chlorzinkbad angewendet, so muß das Liquidum, zur gleichförmigen Vertheilung der Temperatur darin,

oft und sorgfältig umgertührt werden. So lange keine höhere Temperatur als $+270^{\circ}$ erforderlich war, wurden zur Bestimmung der Temperatur Quecksilber-Thermometer angewendet. Mitscherlich hat folgende Körper in Gasform gewogen:

| | Gefunden. | Berechnet. | Anzahl von Atomen, verglichen mit denen vom Sauerstoffgas. |
|---|-------------|------------|--|
| Brom | 5,54 | 5,393 | 1 |
| Schwefel | 6,90 | 6,654 | 3 |
| Phosphor | 4,58 | 4,326 | 2 |
| Arsenik | 10,6 | 10,365 | 2 |
| Quecksilber | 7,03 | 6,978 | $\frac{1}{2}$ |
| Salpetersaure salpetrige Säure | 1,72 | 1,59 | $\frac{1}{8}$ |
| Wasserfreie Schwefelsäure | 3,0 | 2,763 | $\frac{1}{2}$ |
| Phosphorchlorid, PCl^5 | 4,85 | 4,79 | $\frac{1}{3}$ |
| Arsenige Säure | 13,85 | 13,3 | 1 |
| Jodarsenik, AsI^3 | 16,1 | 15,64 | $\frac{1}{2}$ |
| Quecksilberchlorür | 8,35 | 8,20 | $\frac{1}{2}$ |
| — chlorid | 9,8 | 9,42 | $\frac{1}{2}$ |
| — bromür | 10,14 | 9,675 | $\frac{1}{2}$ |
| — bromid | 12,16 | 12,373 | $\frac{1}{2}$ |
| — jodid | 15,6 à 16,2 | 15,68 | $\frac{1}{2}$ |
| Zinnober | 5,51 | 5,39 | $\frac{1}{3}$ |
| Antimonchlorür | 7,8 | 7,32 | $\frac{1}{2}$ |

Anßerdem wurde gasförmige selenige Säure gewogen, deren specifisches Gewicht zu 4,0 ausfiel, und das nach der Rechnung 3,85 hätte sein müssen. Selen gab kein brauchbares Resultat, sein Siedepunkt, der nahe bei 700° fällt, ist zu hoch, als daß nicht das Glas beim Erkalten sein Volumen änderte.

Die obige dritte Columnne zeigt das Verhältniß der Anzahl von Atomen auf ein gegebenes Volumen, verglichen mit der des Sauerstoffs im Sauerstoffgas. Es variirt zwischen 3, 2, $1\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$. Ein einziges geht bis $\frac{1}{3}$. Dieses gründet sich auf die Formel $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$; $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$ gibt $\frac{1}{6}$, aber $\ddot{\text{N}}$ gibt $\frac{1}{2}$.

Vergleicht man Mitscherlich's Resultate mit der Berechnung, so sieht man, daß sie nicht so nahe wie die von Dumas damit übereinstimmen, und daß sie im Allgemeinen etwas höher als die Rechnung ausfallen. Diese Abweichung von der Berechnung bürgt für ihre Zuverlässigkeit. Absolute Genauigkeit bei Versuchen der Art ist eine absolute Unmöglichkeit; selbst starke Approximationen können nicht erwartet werden; es ist daher klar, daß uncorrigirte Angaben der reinen Resultate der Versuche Abweichungen enthalten müssen, die dann einen Grund mehr für die Zuverlässigkeit der Angabe werden müssen. Mitscherlich hat außerdem die Ursachen nachgewiesen, welche veranlassen, daß die Resultate der Versuche zu hoch ausfallen. Eine derselben ist, daß die Temperatur in dem Gefäß oft genug nicht so hoch gekommen sein kann, als das Thermometer auswendig im Bad angibt; die Hauptursache ist aber die, daß das Glas von den Gasen zersetzt wird, und sein Alkali sich mit ihren Bestandtheilen verbindet, während Kieselerde frei wird. Zinnober z. B. veranlafte die Entstehung von Schwefelkalium und Kieselsäure. Salmiak zersetzt das Glas so, daß sein specifisches Gewicht in Gasform auf diese Weise nicht ausgemittelt werden kann.

Metalloide

Böttger *) hat folgende Methode angegeben,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 141.

den Phosphor vollkommen farblos zu erhalten: Man löst Kalihydrat in Alkohol von 70 bis 80 Procent auf, und erhitzt den Phosphor darin, wobei er, unter geringer Gasentwicklung, sehr schnell klar und farblos wird; auch kann er dann, bei gewöhnlicher Temperatur, längere Zeit flüssig erhalten werden, wenn man ihn unter derselben Flüssigkeit aufbewahrt. Gießt man die warme Flüssigkeit ab, und gießt rasch eiskaltes Wasser darauf, so erstarrt er und wird schneeweiß. Er ist dann spröde und unter Wasser leicht zu einem krystallinischen Pulver zerdrückbar. In der alkalischen Flüssigkeit erstarrt er auch, wenn er damit bis einige Grade unter den Gefrierpunkt abgekühlt wird. Wird der Phosphor, nach Abgießung der Alkohollauge, mit $+15^{\circ}$ warmem Wasser übergossen, so erstarrt er nicht so rasch; berührt man ihn aber mit einem Eisendrath, so erstarrt er augenblicklich. War er in der Flüssigkeit in Kugeln vertheilt, so erstarren alle in demselben Augenblick, wenn eine davon berührt wird. Läßt man die Masse langsam abkühlen, ohne einen Eisendrath einzuführen, so erstarrt der Phosphor langsam und nimmt das Ansehen von gebleichtem Wachs an. Wird der Phosphor, nach der Behandlung mit der spirituösen Kalilauge, ungefähr 3 Minuten lang mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser erhitzt, und dann mit möglichst kaltem Wasser abgespült, so geschieht es zuweilen, daß er mit Beibehaltung seiner Durchsichtigkeit erstarrt. Wird der gereinigte Phosphor unter Wasser geschmolzen, so bilden sich auf seiner Oberfläche weiße Flocken von Phosphor (Jahresb. 1834, p. 69.), welche bei Berührung mit einem Eisendrath sich von der Masse loslösen und im Wasser herumschwimmen, unterdessen sich neue bilden. Auf diese Weise läßt

und deren
gegenseitige
Verbindun-
gen.
Phosphor.

sich in kurzer Zeit der größte Theil des Phosphors in diese weißen Flocken verwandeln. Wird der Phosphor in frischem Urin geschmolzen und damit ungerührt, so verwandelt er sich in äußerst feine Tropfen, die bei Zugießung von kaltem Wasser als solche erstarren. Man erhält auf diese Weise den Phosphor in Gestalt eines feinen, farblosen Pulvers. Die einzige Flüssigkeit, welche sich in dieser Eigenschaft dem Urin nähert, war Gummiwasser.

Erhitzt man Phosphor bis zur Entzündung in einer sicheren, mit einem Hahn versehenen Retorte, so verlöscht er, nach J. Davy's Angabe *), sogleich in Folge des vermehrten Druckes; entzündet sich aber wieder, wenn der Hahn geöffnet wird. Im Vacuum der Luftpumpe leuchtet er unvermindert, hört aber auf zu leuchten, wenn die Luft schnell wieder zugelassen wird, was von dem dann vermehrten Druck herrührt.

Phosphor-
stickstoff.

H. Rose **) hat eine Verbindung von Phosphor und Stickstoff entdeckt. Es ist eine bekannte Angabe von H. Davy, daß wenn man Chlorphosphor mit Ammoniak sättigt, man eine Verbindung erhält, die nicht mehr flüchtig ist, Glühhitze verträgt, und erst beim Schmelzen mit Kalihydrat, und auch dann nur schwer, das Ammoniak abgibt. Beschäftigt mit Versuchen über dieses Verhalten, entdeckte Rose die früher unbekannte Verbindung. Um sie darzustellen, leitet man Ammoniakgas zu Phosphorsuperchlorür, welches künstlich abgekühlt werden muß, damit es sich bei der Absorption nicht erhitzt, wodurch die Masse braune Flecken bekommt. Der hierbei entstehende Körper ist eine wirkliche

*) Edinb. N. Phil. Journ. XV. 50.

**) Poggend. Annal. XXVIII. 529.

Verbindung von Ammoniak mit dem Superchlortür, die 5 einfache Atome Ammoniak auf 1 einfaches Atom Superchlortür enthält. Nachdem die Masse mit Ammoniakgas gesättigt ist, leitet man Kohlensäuregas über dieselbe, um alle atmosphärische Luft auszutreiben; alsdann erhitzt man sie bis zum Glühen in dem Kohlensäuregas, das man so lange darüber strömen läßt, als noch Dämpfe von Salmiak mit weggehen. Hierbei wird Ammoniak vom Chlor der Verbindung zersetzt, so daß sich Chlorammonium bildet und sublimirt; der Stickstoff dagegen verbindet sich mit dem Phosphor zu einem bei Ausschluss der Luft feuerbeständigen Körper. Indessen ist die Zersetzung nicht gleichförmig, sondern es entwickeln sich zugleich Phosphor, freies Ammoniak und Wasserstoffgas. — Man erhält 11 Procent vom Gewicht der Verbindung an Phosphorstickstoff, der, nach Rose's Analyse, aus 52,56 Phosphor und 47,44 Stickstoff besteht, $= \text{PN}$, oder einem einfachen Atom Phosphor und einem Doppelatom Stickstoff. Die Zusammensetzung wurde durch Oxydation des Phosphors und Verwandlung in phosphorsaures Bleioxyd bestimmt. Der Phosphorstickstoff hat folgende Eigenschaften: Er ist ein sehr leichtes, farbloses Pulver, ohne Geschmack und Geruch, in der Glühhitze unschmelzbar, und beim Glühen an der Luft sich nur sehr wenig verändernd, wobei sich Phosphorsäure bildet, die zum Theil weg-raucht. Platintiegel nehmen dabei viel Phosphor auf und werden sehr verdorben. Dieser Körper zeichnet sich durch eine ganz ungewöhnliche Indifferenz gegen die meisten Reagentien aus. Schwefelsäure und Salpetersäure oxydiren im Kochen den Phosphor nur schwierig; sind sie im Mindesten verdünnt, so wirken sie gar nicht darauf. Salzsäure und Chlor

sind, selbst wenn man den Phosphorstickstoff in ihnen glüht, ganz ohne Wirkung auf ihn. Schwefel kann davon abdestillirt werden. Von Alkali wird er im Kochen nicht verändert. Aber beim Schmelzen mit Kalihydrat wird er leicht zersetzt; es bildet sich Phosphorsäure auf Kosten des Wassers, dessen Wasserstoff sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbindet, welches mit Hinterlassung von phosphorsaurem Kali weggeht, worin alsdann kein Chlor zu entdecken ist, zum Beweis, daß Chlor nicht zur Zusammensetzung dieses Körpers gehört. Mit Baryterdehydrat wird er unter Feuererscheinung zersetzt, die auch zuweilen mit Kalihydrat zu bemerken ist. Auch von kohlensaurem Alkali wird er bei Luftzutritt zersetzt, wobei Kohlensäuregas und Stickgas unter Aufbrausen weggehen. Mit Salpeter verpufft er. — Beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas wird er allmählig zersetzt, es wird Phosphor frei und Ammoniakgas gebildet. Wird er in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas geglüht, so sublimirt er sich gänzlich in Gestalt einer bläsgelben, nicht krystallisirten Masse, die sich zuweilen von selbst an der Luft entzündet, nach schwefeliger Säure riecht und Phosphorsäure zurückläßt. Frisch bereitet hat sie keinen Geruch, wird nicht von Salzsäure oder Ammoniak angegriffen; entzündet sich schon durch die bloßen Dämpfe von Salpetersäure, und wird auf nassem Wege von der verdünnten Säure zersetzt. Von Kalilauge wird sie unter Entwicklung von Ammoniak aufgelöst, Ihre Zusammensetzung ist noch nicht untersucht worden. — In Betreff des Phosphorstickstoffs ist noch zu erwähnen, daß er auch erhalten wird, wenn man das Doppelsalz ohne Abhaltung der Luft erhitzt; er wird aber dann nach dem Erkalten rothbraun. Dieselbe

Be-

Beschaffenheit bekommt er, wenn sich das Superchlorid beim Einleiten des Ammoniakgases erhitzt, wobei die Masse braun gefleckt wird. Er hat die sonderbare Eigenschaft, beim Erhitzen farblos zu werden, und beim Erkalten seine braune Farbe wieder anzunehmen. Røse fand übrigens, daß der Phosphorstickstoff auch aus dem mit Ammoniak gesättigten Superchlorid erhalten wird. Das mit Ammoniak gesättigte Phosphorsuperbromür besteht, gleich dem entsprechenden Chlorsalz, aus $\text{PBr}^3 + 5\text{NH}^3$, und gibt ebenfalls Phosphorstickstoff beim Erhitzen.

Nach Böttger's *) Angabe können Schwefel und Phosphor, ohne die Gefahr vor Explosion, wie sie durch Wasser bewirkt wird, zusammengeschmolzen werden, wenn das Zusammenschmelzen unter Alkohol von 80 Procent geschieht. Aber am schönsten soll die Verbindung erhalten werden, wenn Phosphor in einer Lösung von Schwefelkalium in Alkohol erhitzt wird (dahei bildet sich jedoch zugleich Kalium-Sulfophosphat).

Schwefelphosphor.

Böttger fand, daß 1 Theil Schwefelkohlenstoff, mit Beibehaltung seiner vollkommenen Flüssigkeit, 20 Theile reinen, farblosen Phosphor auflösen kann; wurde noch 1 Theil zugesetzt, so nahm er die Consistenz von Gänsefett an, und entzündete sich dann leicht von selbst, wenn er auf einen porösen, Wasser einsaugenden Körper gelegt wurde. Wird eine Lösung von 8 Th. Phosphor in 1 Th. Schwefelkohlenstoff, mit Wasser übergossen, dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, so bedeckt sie sich mit einem gelben Pulver, und kann, wenn sie einige Wochen lang täglich dem Sonnenschein ausgesetzt wird, gänzlich in ein orangefelbes Pulver verwan-

*) N. Jahrbuch d. Chemie u. Physik, VIII. 136.

delt werden, welches äußerst leicht entzündlich ist. Was dieses Pulver ist, geht aus Böttger's Versuchen nicht hervor.

Chlor, Brom
und Jod,
ihre Verbindungen mit
Schwefel.

Auf Veranlassung der im vorigen Jahresb., p. 74., angeführten Versuche von Dumas, über die Existenz einer Verbindung von Schwefel mit einem Doppelatom Chlor, hat H. Rose *) seine früheren Versuche über denselben Gegenstand wieder aufgenommen (Jahresb. 1833, p. 73.). Bei den Versuchen, den gewöhnlichen Chlorschwefel mit Chlorgas zu sättigen, fand er, daß derselbe auch nach 14 Stunden lang fortgesetzter Einleitung von Chlorgas noch 40 Procent Schwefel enthielt. Eine noch längere Behandlung mit Chlor brachte den Schwefelgehalt auf $37\frac{1}{2}$ Procent herunter. Als aber von der so erhaltenen Flüssigkeit eine Portion unter raschem Kochen abdestillirt wurde, enthielt diese nur noch $32\frac{1}{2}$ Procent Schwefel. Einen niedrigeren Gehalt konnte er nicht hervorbringen. Ungeachtet sich dieses der bestrittenen Verbindung, welche $31\frac{1}{4}$ Procent Schwefel enthält, so sehr nähert, so wird sie von Rose dennoch nicht dafür gehalten, sondern als eine Auflösung von Chlorgas in Chlorschwefel betrachtet. Als Grund für diese Vermuthung führt er an, daß Ammoniak davon unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Salmiak zersetzt wird, während sich der Chlorschwefel ohne Zersetzung mit dem Ammoniak verbindet. Diefs ist jedoch eigentlich kein Beweis, denn es ist ganz denkbar, daß von SCl das eine Chloratom Salmiak bildet, während das andere für einen Augenblick mit dem Chlorschwefel Chlorschwefel-Ammoniak bildet. Ferner bemerkt Rose, daß beide Verbindungen

*) Poggend. Annal. XXVII 107.

einander zu ähnlich sind, und dafs sich die chlorhaltigeren in Wasser zu Salzsäure und unterschwefliger Säure klar auflösen, und diese Auflösung sich erst nachher trüben und Schwefel absetzen müfste. Dagegen aber kann eingewendet werden, dafs wenn man den Versuch mit einem Chlorschwefel macht, der ein oder einige Procent Schwefel zu viel enthält, dieser abgeschieden und die Flüssigkeit dadurch bedeutend milchig werden mufs. Mir will es scheinen, als sei es unseren gewöhnlichen Ansichten gemäfs, den Versuch zu Gunsten der Existenz eines Chlorschwefels = SCl auszulegen; dessen Bestehen aber auf einer weit schwächeren Verwandtschaft beruht, als Dumas's Versuche vermuthen lassen, und welcher gerade daher so schwer von niedrigeren Verbindungen zu isoliren ist.

Rose fand, dafs Brom und Schwefel zwar mit einander verbunden werden können; aber die Verwandtschaft zwischen beiden ist so schwach, dafs sich keine bestimmten Verbindungsstufen erhalten lassen. Als eine Auflösung von Schwefel in Brom destillirt und das Destillat in zwei Hälften getheilt wurde, so enthielt die erste Hälfte 22 Procent Schwefel, und die zweite 25,6 Procent; um SBr zu sein, hätte sie 29,11 Procent Schwefel enthalten müssen. Der Rückstand in der Retorte war ein schmieriger, bromhaltiger Schwefel. Aus diesen Versuchen geht also hervor, dafs bei der Destillation einer Verbindung von Brom und Schwefel keine bestimmten Verbindungsstufen erhalten werden, sondern das Destillat ist zuerst reich an Brom, und nimmt dann beständig an Bromgehalt ab, ohne auf einem bestimmten Punkt zu bleiben. Weiter unten werde ich zeigen, dafs dieses Verhalten des Schwefels auch vom Selen und Tellur nachgeahmt wird.

Jod und Schwefel können nach allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wird die Mischung erhitzt, so sublimiren sich schwarze Krystalle von schwefelhaltigem Jod. Nach einem Versuch erhielten diese Krystalle 11,24 Procent Schwefel, und nach einem anderen 7,44 Procent. Dieß stimmt zwar mit SI^2 und SI^3 ; allein Rose hält dieß für ganz zufällig.

Jod, fällbar
durch Kohle.

Lassaigne *) hat gefunden, daß aus einer Auflösung in Wasser das Jod durch Blutlaugenkohle weggenommen werden kann.

Bor und Kiesel,
ihre Reduction.

Hare **) hat ingeniöse Apparate zur Reduction von Bor und Kiesel aus Fluorbor- und Fluorkieselgas beschrieben. Ich halte es für überflüssig, etwas darüber hier anzuführen, da wir jetzt zur Darstellung dieser brennbaren Körper so leichte und einfache Methoden besitzen, indem man nur etwas Kalium, in einer vor der Lampe ausgeblasenen Kugel von schwerschmelzbarem Glas, in dem hindurchgeleiteten Dampf von Chlorkiesel über einer Spirituslampe zu erhitzen, oder Borfluorkalium in einem kleinen bedeckten Porzellantiegel durch Kalium zu zersetzen braucht.

Oxyde und
Säuren der
Metalloide.
Wasser.

Funken beim
Gefrieren.

Folgendes Factum ist von Julia-Fontenelle mitgetheilt worden ***): »Nimmt man eine kleine Flasche, deren Oeffnung aus einer 1 bis 2 Centimeter langen Röhre besteht, füllt die Flasche und die Röhre mit Wasser, umwickelt sie mit Baumwolle, die man mit Aether tränkt, und setzt sie nun unter die Glocke einer Luftpumpe, so gefriert das Wasser beim Auspumpen der Luft ganz schnell.

*) Journ. de Chim. med. IX. 655.

**) Silliman's American Journal of Science etc. XXIV. 247.

***) Journ. de Ch. med. IX. 429.

Pontus hat dabei beobachtet, daß einige Augenblicke vor dem Gefrieren des Wassers, *aus der Röhre der Flasche ein Funke hervorspringt, der bei vollem Tageslicht sichtbar ist*, und diels findet so oft statt, als das Wasser bei dem Versuch gefriert.“ »Auch ich habe,“ fügt Julia-Fontenelle hinzu, »die Entwicklung eines elektrischen Funkens beim Gefrieren des Wassers beobachtet.“ In wie weit diese Angabe wahr ist, weiß ich nicht. Man will diese Erscheinung in dieselbe Klasse mit den Funken bringen, welche man zuweilen bei den in Krystallisation begriffenen Auflösungen von Fluorkalium oder schwefelsaurem Kali auf dem Boden der Flüssigkeit hervorbrechen sieht. Diese letztere Funkenerscheinung findet in der Flüssigkeit selbst statt, dauert darin einige Zeit lang, und kann, wenn sie sich einmal zu zeigen angefangen hat, von Zeit zu Zeit wieder hervorgerufen werden; es sind diels aber keine elektrische Funken, die aus der Flüssigkeit herausbrechen.

Ueber die höchste Dichtigkeit des Wassers und die Temperatur, wobei sie statt findet, sind mehrere Versuche bekannt gemacht worden. Hällström*) hat die von Muncke und von Stampfer angestellten Versuche einer Revision unterworfen. Seine Abhandlung enthält eine meisterhafte Analyse sowohl der Versuche als der Berechnungsweise Muncke's, woraus zu folgen scheint, daß einerseits des letzteren Einwände gegen Hällström's Verfahren nicht hinreichend begründet sind, während andererseits die positiven Data, welche Muncke's Versuche geben, bei strengerer Berechnung nicht zu den übereinstimmenden Verhältnissen leiten, wie sie aus dessen

Höchste
Dichtigkeit
des
Wassers.

*) Kongl. Vet. Acad. Handlingar, 1833. p. 166.

eigenen Berechnungen zu folgen scheinen. Hällström hat übrigens nicht neue Untersuchungen angestellt, sondern nur ein Mittelresultat aus allen seinen eigenen, und aus Stampfer's und Muncke's Versuchen gezogen, und dieß ist $+3^{\circ},9$. Es sieht aber aus, als habe er sich hier selbst Unrecht gethan, da spätere Versuche gezeigt haben, daß sein Resultat in der That dem richtigen Verhältniß näher war, als die Resultate von Muncke und von Stampfer; Despretz *) hat dieselbe Bestimmung auf einem anderen Wege, als die Vorhergehenden, gemacht. Er wendete Thermometer an, von denen 7 mit Wasser und 6 mit Quecksilber gefüllt waren; durch Rechnung wurde die Volumveränderung des Glases beseitigt, und so bekam er bei einem Versuch $+3,99$, und bei einem anderen $+4^{\circ},0$. Rudberg stellte nach derselben Methode, wie Hällström und Stampfer, eine große Reihe von Versuchen über die Ausdehnungen des Wassers zwischen 0° und $+30^{\circ}$ auf einer so großen Skale an, daß er zu genaueren Resultaten als seine Vorgänger gelangen konnte. Ich werde künftig das allgemeine Resultat dieser bis jetzt noch nicht publicirten Versuche mittheilen können, und will hier nur bemerken, daß Rudberg das Dichtigkeits-Maximum des Wassers bei $+4^{\circ},02$ gefunden hat. Bekanntlich hat es Hällström bei $+4^{\circ},1$ **) und bei $+4^{\circ},004$ ***) gefunden. Despretz fand bei seinen Versuchen über die Contraction von Salzwasser, daß ein Zusatz von Kochsalz den Punkt des Dichtigkeits-Maximums herabsenkt, wie es schon

*) Journ. de Chim. med. IX. 254.

**) K. Vet. Acad. Handl. 1823. p. 197.

***) A. a. O. 1824. p. 12.

Erman d. j. vor ihm gefunden hatte. Ein Procent Salz senkt ihn um $1\frac{1}{2}$ Grad, $2\frac{1}{2}$ Procent zum Gefrierpunkt, und mit grösseren Quantitäten fällt er noch tiefer, so dafs ihn das Meerwasser bei $-3^{\circ},67$ haben würde, wenn es sich nicht schon bei $-2^{\circ},55$ durch Abscheidung einer Portion Wasser in fester Form zersetzte.

Schmeddink *) hat über das specifische Gewicht des Wassergases eine Reihe von Versuchen angestellt. Man sollte glauben, dieser Gegenstand, der theoretisch geprüft werden konnte, sei hinreichend erforscht; wirft man aber einen Blick auf die große Liste abweichender Resultate, welche gute Experimentatoren erhielten, so sieht man, dafs eine vollständige Untersuchung nicht ohne grofsen Werth ist. Die Verschiedenheiten zwischen den Versuchen, die einige Zuverlässigkeit haben, fallen zwischen 0,60 und 0,70. Das theoretische Resultat ist die Summe vom ganzen specifischen Gewichte des Wasserstoffgases und dem halben des Sauerstoffgases, $=0,6201$, was also zwischen jenen Zahlen liegt, und der Punkt, um welchen herum die Beobachtungsfehler schwanken müßten. Allein mit Ausnahme von Gay-Lussac, welcher 0,6235, und Anderson, der bei einem Versuch 0,625 fand (bei einem anderen 0,663), haben die Meisten Resultate erhalten, welche alle diese Zahlen übersteigen. Bei Durchsicht der gefundenen Zahlen ist es also deutlich, dafs sie um eine Zahl schwanken, die 0,62 übersteigt. Schmeddink bekam in 47 Versuchen als niedrigstes Resultat 0,62574, und als höchstes 0,6351. Sie waren also alle über dem theoretischen Resultat, und die Mittelzahl davon ist 0,6304. Er schließt daraus,

Spec. Gewicht des Wassergases.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 40.

dafs das specifische Gewicht des mit Luft gemengten Wassergases etwas höher ausfällt, was wohl eigentlich dieselbe Art von Erscheinung ist, die bewirkt, dafs z. B. das specifische Gewicht des Schwefligsäuregases zu 2,247, statt zu 2,21162, wie es die Rechnung gibt, ausfällt, und was davon herrührt, dafs im Verbindungsmoment die Zusammenziehung der Bestandtheile der Gase durch den Luftdruck bei coërcibleren oder unbeständigen Gasen etwas gröfser wird, als die Theorie voraussetzt.

Tension des
Wassergases
bei unglei-
chen Tempe-
raturen.

Eine Revision aller Beobachtungen über den Druck des Wassergases bei ungleichen Temperaturen, und der Formeln, durch welche verschiedene Verfasser denselben auf eine für jede Temperatur passende Weise auszudrücken suchten, ist von Egen vorgenommen worden *). Er zeigt dabei, dafs die seither angewendeten Formeln sich nicht so vollständig dem Resultat der Beobachtung nähern, und er selbst theilt andere mit, von denen besonders eine, vor allen früher angewendeten, mit den Beobachtungen übereinstimmt. Er glaubt, dafs diese Formel mit voller Sicherheit 230 Grade umfasse, so dafs ihre Resultate sicherer sind als die Beobachtungen selbst. Er hält sie ausserdem unzweifelhaft bis zu $+350^{\circ}$ und so weit unter den Gefrierpunkt, als irdische Temperaturen gehen, anwendbar. In Betreff des Einzelnen mufs ich auf die Abhandlung verweisen.

Hygrometrie.

Ein Ungenannter **) hat Tabellen über die eigentliche Lage des Thaupunktes mitgetheilt, wenn zu hygrometrischen Beobachtungen zwei Thermometer angewendet werden, wovon die Kugel des einen

*) Poggend. Annal. XXVII. 9.

**) Ed. N. Phil. Journ. XV. 233.

stets naß erhalten wird. Diefs ist zuerst von Leslie vorgeschlagen, und auch von August in Ausführung gebracht worden (Jahresb. 1827, p. 67.), der mit Sicherheit zu finden glaubte, daß der Thaupunkt gerade in die Mitte zwischen den Stand der beiden Thermometer falle. Die in den hier citirten Tabellen mitgetheilten Resultate weichen höchst bedeutend von August's Angabe ab.

Brunner*) hat eine neue Methode, eudiometrische Untersuchungen anzustellen, versucht. Sie ist analog der von ihm zu hygrometrischen Versuchen angewendeten (Jahresb. 1832, p. 67.), und besteht aus einer mit Quecksilber gefüllten Glaskugel von bekanntem Inhalt, aus welcher man das Quecksilber unten langsam auslaufen läßt, während sie oben Luft einsaugt, die durch eine, an einem Punkt mit einer Erweiterung versehenen Röhre geht, welche mit einem völlig trockenen Gemenge von Asbest und metallischem Eisen, in dem Zustand wie es in Glühhitze durch Reduction mit Wasserstoffgas erhalten wird, gefüllt ist. Ehe die Luft in diese Röhre kommt, passirt sie, zur Absetzung aller Feuchtigkeit, durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Die erweiterte Stelle der mit Asbest und Eisen gefüllten Röhre wird mit einer Spirituslampe erhitzt, wobei das Eisen der Luft bei ihrem Durchgang allen Sauerstoff entzieht und sie in Stickgas verwandelt, das sich also auf diese Weise leicht und wohlfeil bereiten läßt. Bei einem fünf Minuten lang dauernden Durchgang kann 530 Cub. Centimetern Luft der Sauerstoff mit völliger Sicherheit entzogen werden. Die mit Eisen gefüllte Röhre wird vorher und nachher gewogen, und gibt das Gewicht

Luft.

Eudiometrie.

*) Poggend. Annal. XXVII. 1., XXXI. 1.

des Sauerstoffs. Das Volumen des Stickstoffs ist bekannt; das des Sauerstoffs wird zu derselben Temperatur und demselben Druck, welche der Stickstoff hat, berechnet. Zwischen jedem Versuch wird das Eisenoxyd in der Oxydationsröhre wieder mit Wasserstoffgas reducirt. Da er indessen keine ganz genügende Uebereinstimmung bei verschiedenen Versuchen mit derselben Luft zu finden glaubte, indem er Abweichungen um $\frac{1}{10}$ eines Procents vom Volumen bekam, so nahm er als Sauerstoff entziehende Substanz Phosphor, den er in das eine Ende einer 4 Zoll langen und $4\frac{1}{2}$ Linie weiten Röhre einschmolz, die an eine schmalere, 7 Zoll lange angelöthet war; diese war mit locker eingestopfter Baumwolle gefüllt, die sich auch ein Stück in die weitere Röhre erstreckte, und daselbst durch Asbest gegen die Berührung mit dem Phosphor geschützt war. Im Uebrigen wurde dann der Versuch wie mit dem Eisen ausgeführt. Die Röhre wurde vor dem Versuche, und nachdem der Sauerstoff darin verzehrt war, gewogen. Baumwolle und Asbest dienten gleichsam als Filtrirapparat, zur Zurückhaltung der rauchigen phosphorigen Säure. Durch einen besonderen Versuch hatte er gefunden, daß der bei gewöhnlicher Temperatur im reinen Stickgas enthaltene Phosphordampf das Volumen des ersten nicht in einem bestimmbaren Grade ausdehnt, wenn auch das Gas wirklich darnach riecht. Die auf diese Weise angestellten Versuche variirten höchstens um $\frac{2}{10}$ Procent vom Volumen; die Mittelzahl gab den Sauerstoffgas-Gehalt der Luft zu 0,210705. Bei Versuchen, die auf dem Faulhorn, 8020 Pariser Fuß über der Meeresfläche, angestellt wurden, und die zwischen 20,79 und 21,08 Procent variirten, wurde als Mittel von 14 Versuchen 20,915 er-

halten, woraus also zu folgen scheint, daß der Sauerstoffgehalt des Luftkreises sich nicht bemerklich verändert, wenigstens nicht bis zu dieser Höhe.

Degen *) hat eine einfache Methode beschrieben, den Platinschwamm, ohne Gefahr vor Explosion, bei eudiometrischen Versuchen anzuwenden. Der an einem kleinen Platindrath befestigte Platinschwamm wird in eine kleine, an dem einen Ende verschlossene Glasröhre, nahe an diesem Ende so befestigt, daß er das Glas nicht berührt. Das Gemenge von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas befindet sich über Wasser in einer graduirten Röhre. Die kleine Röhre kann nun, an einen heberförmigen Drath befestigt und mit der Oeffnung nach Unten gewendet, durch das Sperrwasser in die Gasröhre geführt werden, ohne daß der Platinschwamm naß wird. Man läßt sie so lange darin, bis keine Absorption mehr statt findet. Der Luftgehalt der kleinen Röhre muß in Rechnung gebracht werden. Auf diese Weise wurden 21,17, 20,88, 20,89, 20,80 Procent Sauerstoffgas erhalten.

In den letzten Jahren ist man darauf aufmerksam geworden, daß beim Verbrennen in warmer Luft eine höhere Temperatur entsteht, als beim Verbrennen in kalter. Von diesem Umstand hat Dunlop auf dem Eisenwerk von Clyde in Schottland in der Art Anwendung gemacht, daß er die Luft des Gebläses vor ihrem Eintritt in den Hohofen durch eiserne Röhren gehen ließ, die in einem Ofen erhitzt wurden. Die Folge hiervon war, daß die Temperatur im Hohofen vermehrt, daß mit derselben Kohlenmenge mehr Eisenerz reducirt und zu Roheisen geschmolzen wurde, und daß dieses Eisen

Verbrennung
mit erhitzter
Luft.

*) Poggend. Annal. XXVII. 557.

auch besser ausfiel als zuvor. Diese Versuche sind nachher in mehreren Ländern, namentlich auch bei uns in Schweden, nachgemacht worden, und es ist nun entschieden, daß die Anwendung von warmer Luft eine wichtige Verbesserung in dem Eisenschmelzprozeß ausmacht. Es werden daher auch gegenwärtig auf Kosten des Eisencomtoirs (Jerncontoret) Versuche angestellt, um auszumitteln, wie weit die Vortheile gehen können, und wie man sie mit den geringsten Schwierigkeiten erreichen kann. Das Theoretische bei dieser Frage besteht darin, daß die Luft, in welcher Kohlen verbrennen, bis zu derselben Temperatur erhitzt werden muß, welche das Brennmaterial auf der brennenden Oberfläche bekommt, wodurch also diese um eben so viel abgekühlt wird, als zur Erwärmung des darüber gehenden Luftstroms erforderlich ist. Je heißer dieser bei seiner Berührung mit der Kohle ist, um so weniger Wärme entzieht er der verbrennenden Oberfläche, deren Verbrennung dann eine um so höhere Temperatur hervorbringt, d. h. eine um so größere Quantität der aufgegebenen Beschickung schmelzen kann.

Salpetersäure.

Auf Veranlassung der von Pelouze angestellten Versuche über den Einfluß des Wassers auf chemische Verwandtschaften (Jahresb. 1834, p. 67.) hat Braconnot *) verschiedene Versuche über das Verhalten von höchst concentrirter Salpetersäure angestellt, und dabei gefunden, daß sie auf alle die Körper ohne Wirkung ist, deren Verbindungen damit nicht in der Säure auflöslich sind. So z. B. wurden wasserfreies kohlensaures Natron oder kohlenaurer Kalk nicht im Mindesten von der Säure

*) Annales de. Ch. et de Ph. LII. 286.

aufgelöst; kohlensaures Kali aber wird unter Aufbrausen davon zersetzt. Mit wasserfreiem Alkohol vermischt, löst sie dagegen kohlensauen Kalk auf, nicht aber kohlensaures Kali; denn das in der Säure unlösliche Kalksalz wird vom Alkohol gelöst, der in der Säure lösliche Salpeter aber wird vom Alkohol nicht gelöst. Zinn, Silber, Blei und Eisen werden selbst bei Siedhitze nicht davon angegriffen, weil ihre salpetersauren Salze in der Säure unlöslich sind; aber Kupfer, Zink, Quecksilber und Wismuth werden davon aufgelöst.

Liebig*) hat darauf aufmerksam gemacht, wie ^{Verschiedenheit der Wirkung von Salpeter- und von salpetriger Säure auf organische Stoffe.} ungleich reine Salpetersäure und salpetrige Säure auf organische Stoffe wirken. Nach seinen Versuchen oxydirt die Salpetersäure mehrentheils nur den Wasserstoff, weshalb sich mit dem Stickoxydgas kein Kohlensäuregas entwickelt; die salpetrige Säure aber auch den Kohlenstoff, und es entwickelt sich ein Gemenge von Stickgas und Kohlensäure. Löst man salpetersaures Silber in Alkohol auf, so erhält man kein knallsaures Silberoxyd, selbst nicht beim Kochen dieser Auflösung; setzt man aber salpetrige Säure hinzu, so scheidet sich entweder sogleich oder nach einigen Minuten, ohne dafs dabei in der Flüssigkeit ein Aufbrausen entsteht, knallsaures Silberoxyd in grossen Nadeln ab. Addirt man C^2H^4 , welches man im Alkohol mit Wasser verbunden annehmen kann, zu einem Atom \ddot{N} , so erhält man $C\ddot{N}$ = einem Atom Knallsäure, und $2H$ = 2 Atomen Wasser. — Aus einem Gemenge von Mekonsäure und salpetersaurem Silberoxyd erzeugt salpetrige Säure Cyansilber, wie bei der Mekonsäure gezeigt werden soll.

*) Annalen der Pharmacie, V. 285.

Stickoxyd,
dessen Ver-
bindung mit
Eisenoxydul-
salzen.

Peligot*) hat das Verhältniß untersucht, nach welchem sich das Stickoxydgas mit Eisenoxydulsalzen verbindet. Diese Verbindung findet mit allen Eisenoxydulsalzen und allen denselben entsprechenden Haloëdsalzen von Eisen statt. Die Verbindung geht in einem solchen Verhältniß vor sich, daß das Stickoxyd halb so viel Sauerstoff als das Oxydul enthält, d. h. 2 Atome Salz verbinden sich mit einem Atom Stickoxyd, $= 2\text{Fe}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{N}}$, oder $2\text{Fe Cl} + \ddot{\text{N}}$. Diese Verbindungen können nicht durch Abdampfung, selbst bei Ausschluss der Luft oder im luftleeren Raum, in fester Form erhalten werden, weil dann immer das Gas mit dem Wasser weggeht. Peligot bestimmte seine Menge auf die Weise, daß er das Salz in einer solchen Röhre, wie sie Liebig bei den organischen Analysen zur Aufsaugung des Kohlensäuregases anwendet, auflöste, und durch diese Lösung das Gas bis zur völligen Sättigung hindurchleitete. Die Gewichtszunahme der Röhre gab dann die Quantität des absorbirten Gases an. Ein Zusatz von freier Säure änderte nicht das Verhältniß, in welchem das Gas aufgesogen wurde. Er versuchte nicht, wie sich das Pulver von krystallisiertem Salz verhält; er fand aber, daß in einer mit Gas gesättigten Lösung eines Eisenoxydulsalzes, phosphorsaures Alkali und Cyaneisenkalium rothbraune Niederschläge hervorbrachten, welche die ganze Menge des mit dem Oxydulsalze verbundenen Stickoxyds enthielten. Selbst Kalihydrat schien das Oxydulhydrat in Verbindung mit Stickoxyd zu fällen; es verwandelte sich aber bald in Eisenoxyd unter Entwicklung von Stickgas.

*) L'Institut, No. 21. p. 182.

Graham *) hat zu zeigen gesucht, daß es nicht weniger als drei verschiedene Varietäten von Phosphorsäure gibt. Zwar gibt es nach ihm eigentlich nur eine einzige Phosphorsäure, die aber, einmal mit einem basischen Körper, zu 1, 2 oder 3 Atomen verbunden, denselben nicht zu mehr Atomen aufnimmt, und die Anzahl Atome von Basis, welche sie hat, mit einer gleichen Anzahl Atome einer anderen Basis austauscht. Die längst bekannte Phosphorsäure ist in freiem Zustande eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure mit 3 Atomen Wasser, H^3P ; wird sie mit einem kohlen-sauren Alkali, z. B. Natron, gesättigt, so werden aus der Verbindung 2 Atome Wasser ausgetrieben, das dritte aber bleibt zurück, und macht in dem gewöhnlichen phosphorsäuren Natron ein additionelles Atom Basis aus; daher wird es nicht bei derselben Temperatur, welche die übrigen 24 Atome Krystallwasser austreibt, ausgetrieben, sondern erfordert dazu Glühhitze. Als-dann bleiben nur 2 Atome Basis zurück, nämlich nur das Natron, und die Säure befindet sich nun in dem Zustand, worin sie 2 Atome Basis aufnimmt. — Zersetzt man eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsäuren Natron mit Metallsalzen, so enthalten die entstehenden Niederschläge 3 Atome Basis, entweder in der Art, daß sich darin 1 Atom basisches Wasser befindet, oder daß dieses Wasseratom von einem Atom der Basis ersetzt ist, wie z. B. im Silber-Niederschlag. Wird die Phosphorsäure mit kaustischem Natron gesättigt und ein Ueberschuß davon hinzugesetzt, so entsteht ein Salz, worin das Wasseratom durch Natron ersetzt ist (siehe das Weitere bei den Salzen).

*) Phil. Transactions, 1833. Vol. II. p. 280.

Clarke's Pyrophosphorsäure ist diejenige, welche 2 Atome Basis sättigt. Auf nassem Wege kann sie nicht das dritte Atom aufnehmen, und gleich der vorhergehenden fehlt ihr die Eigenschaft, das Eiweiß zu fällen.

Die dritte dieser Säuren, diejenige, welche nur von 1 Atom Basis gesättigt wird, nennt Graham Metaphosphoric Acid. Sie entsteht, wenn Phosphor in Sauerstoffgas verbrannt, oder wenn Phosphorsäure oder das gewöhnliche zweifach-phosphorsaure Natron geglüht wird. Diese Säure wird von Barytwasser gefällt; sie fällt das Eiweiß, und nimmt, so lange sie nicht durch langen Einfluss von kaltem Wasser, oder durch Kochen damit, in die gewöhnliche übergegangen ist, nur 1 Atom Basis in ihren Verbindungen auf. Diese Säure ist es, welche in den klebrigen, terpenthinartigen Salzen enthalten ist, welche zuweilen bei den Versuchen über die Verbindungen der Phosphorsäure erhalten wurden. — Auf die Verbindungen dieser Säuren werde ich ausführlicher bei den Salzen zurückkommen.

Graham hat seine Arbeit mit großer Klarheit ausgeführt, und seine Schlüsse, so weit sie richtige Ausdrücke von Thatsachen sind, scheinen vollkommen annehmbar zu sein. Indessen da die bei der Phosphorsäure beobachteten Verhältnisse bei den meisten anderen Säuren nicht statt finden, selbst nicht bei der Arseniksäure, und da es eine Ursache geben muss, warum eine Säure, die mehr von einer Basis aufnehmen kann, dies nicht thut, wenn ihr die Basis dargeboten wird, so möchte diese Ursache in einer veränderten gegenseitigen Lage der einfachen Säure-Atome zu suchen sein, und es also wirklich verschiedene isomerische Modificationen der phosphorsäure geben.

Magnus *) und Ammermüller haben eine neue, der Ueberchlorsäure proportional zusammengesetzte Säurestufe des Jods entdeckt. Um sie zu erhalten, löst man jodsaures Natron in Wasser auf, setzt kaustisches Natron hinzu, und leitet Chlorgas hindurch, während man die Flüssigkeit gelinde erwärmt. Dabei schlägt sich nach und nach ein weißes Salzpulver nieder, welches basisches überjodsaures Natron ist. Dieses Salz wird in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, welches einen grünlich rothgelben Niederschlag von basischem überjodsauren Silberoxyd gibt. Dasselbe wird ausgewaschen, in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung im Wasserbade abgedampft, wobei ein neutrales Salz in orangefarbenen Krystallen anschießt. Wird dieses mit Wasser behandelt, so zieht letzteres die Hälfte der Säure aus und läßt das basische Salz ungelöst. Die Lösung enthält kein Silber. Beim gelinden Verdunsten krystallisirt daraus die Säure. Dieselbe verändert sich nicht in der Luft; beim Erhitzen wird sie zersetzt, zuerst in Sauerstoffgas und Jodsäure, und dann in Sauerstoffgas und Jod. Ihre wässrige Lösung verträgt Siedhitze. Von Salzsäure wird sie unter Chlorentwicklung in Jodsäure verwandelt. Dies ist Alles, was wir bis jetzt von dieser Säure in isolirtem Zustande wissen. Unter den Salzen werde ich einige ihrer Verbindungen mit Salzbasen anführen.

Ueberjod-
säure.

Im Zusammenhang mit seinen Speculationen über die Gruppierung und Vertheilung der Atome in zusammengesetzten Gasen, hat Gaudin **) aus dem

Borsäure,
ihre Zusam-
mensetzung.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 514.

**) Annales de Ch. et de Ph. LII. 124.

specifischen Gewichte des Chlorborgases zu beweisen gesucht, daß die Borsäure nothwendig aus 2 Atomen Bor und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sein müsse. Das Gas enthält bekanntlich eine Gewichtsmenge Chlor, welche seinem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen entspricht. Gaudin sucht nun durch Rechnung zu zeigen, daß es sein halbes Volumen gasförmiges Bor enthalte, oder richtiger, daß es das Bor in keinem anderen Volumen enthalten könne. Ich gebe gern zu, daß diese Vermuthung sehr wahrscheinlich ist und das einfachste Verhältniß gibt; allein es ist daraus nicht bewiesen, daß das in dem Gas enthaltene, seinem Gewicht nach gekannte Bor nicht eben so gut ein dem Gase gleiches Volumen, oder auch nur $\frac{1}{2}$ davon ausmachen könne. Mit Wahrscheinlichkeiten wird nichts bewiesen. Daß die Borsäure auf 3 Atome Sauerstoff 1 oder 2 Atome Bor enthalten müsse, kann als sicher angenommen werden; allein eine entscheidende Thatsache zu Gunsten der einen oder anderen Ansicht kenne ich nicht. Mitscherlich *) hält B aus dem Grunde für wahrscheinlicher, weil sich die Borsäure, gleich der arsenigen Säure und dem Antimonoxyd, welche auf 3 Atome Sauerstoff 2 Atome Radical enthalten, mit der Weinsäure verbindet. Allein die Weinsäure verbindet sich auch mit Wolframsäure, Molybdänsäure, Titansäure, Zinnoxid u. a. ungleichartig zusammengesetzten Oxyden und Säuren. Eine Zeit lang glaubte ich für dieselbe Ansicht einen gültigen Grund in der Menge von Verbindungsstufen zu finden, welche die Borsäure analog mit der Oxalsäure hat, die ebenfalls aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff besteht. Allein da ich ganz dieselben

*) Poggend. Annal. XXIX. 201.

Sättigungsgrade sowohl bei der Tellursäure als der tellurigen Säure fand, von denen die erstere 3, und die letztere 2 Atome Sauerstoff in Verbindung mit 1 Atom Radical enthält, so zeigte es sich bald, daß wenn man versucht, vorurtheilsfrei für ein Urtheil sicheren Grund zu finden, man dennoch oft mit einer Vermuthung schließeln muß. Den Umstand betreffend, daß bis jetzt noch keine borsäuren Salze bekannt waren, in denen sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base $= 3:1$ verhält, die also neutralen Salzen von anderen Säuren; die 3 Atome Sauerstoff enthalten, entsprechen, so habe ich gefunden, daß es in der That solche gibt, und werde einige davon unter den Salzen erwähen.

Bei Betrachtung der Zusammensetzung des Grats, im vorigen Jahresb. p. 173., zeigte ich die Möglichkeit, daß die Kieselsäure ebenfalls aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sein könne. Ich zeigte zugleich, daß die Zusammensetzung des Fluorkiesels auf eine ganz andere Zusammensetzung deute, nämlich auf 1 Atom Kiesel und 2 Atome Sauerstoff. Gaudin *) hat diese Ansicht geltend zu machen gesucht, und erklärt, daß die Kieselsäure aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff bestehe. Da wir in diesem Falle keine andere Richtschnur haben, als die relativen Verhältnisse, in denen der Kiesel mit anderen Körpern Verbindungen eingeht, und da seine Verbindungen mit Chlor und Fluor auf eine ganz andere Verbindungs-Ordnung deuten, als seine Verbindung mit Sauerstoff, so können nicht beide zu einem richtigen Resultate führen; sie sind entweder beide irreführend, oder es ist dieß eines von bei-

Kieselsäure,
ihre Zusammen-
setzung.

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 125.

den. Sind beide irreführend, so kann die Kieselsäure weder 2 noch 3 Atome Sauerstoff enthalten; es bleibt dann übrig, 1 Atom zu vermuthen. Wäre aber die Kieselsäure $=\text{Si}$, so wäre die Zusammensetzung in der auf der Erde am Allgemeinenst vorkommenden Verbindung, nämlich in dem Feldspath, eine ungewöhnliche Ausnahme von dem Verbindungs-Verhalten, er enthielte eine Verbindung von 1 Atom Thonerde mit 9 Atomen Kieselsäure $=\text{AS}^9$. Man müßte sehr gültige Gründe haben, um eine Verbindungsart für wahrscheinlich zu halten, die das einzige Beispiel unter allen bis jetzt bekannten wäre, und solche Gründe haben wir doch nicht. — Geben wir dann Si den Vorzug, wie aus den Fluorkiesel-Verbindungen angedeutet wird, so paßt dies vortrefflich auf die Zusammensetzung des Tafelspaths $=\text{CaSi}$, des Leucits $=\text{KSi} + \text{AlSi}^3$, und des Analcims $=\text{NaSi} + \text{AlSi}^3$, diese ganz selten vorkommenden Verbindungen; allein wie paßt es zum Feldspath? Seine Zusammensetzung würde dann durch $\text{K}^2\text{Si}^3 + \text{Al}^2\text{Si}^9$ vorgestellt werden, und er würde ein aus 2 Atomen Thonerde und 9 Atomen Kieselsäure bestehendes Thonerdesalz enthalten. Dies ist aber so ganz ohne Analogie mit unseren bisherigen Erfahrungen, daß man es für eine Absurdität halten muß; und folglich kann nicht die aus den Fluorkiesel-Verbindungen entnommene Andeutung den richtigen Weg zeigen. Es bleibt dann noch übrig, die Sauerstoff-Verbindungen zu vergleichen, die auf Si oder auf Si deuten. Was von beiden das richtigste sei, kann gegenwärtig nicht entschieden werden. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung zwischen Alaun und Feldspath spricht für die erstere, die Krystallform des Granats für die zweite Zusam-

mensetzung. Dafs übrigens bei Annahme derselben die Zusammensetzung der Fluorkiesel - Verbindungen, die des Tafelspaths, des Leucits u. a., unter einfache und gewöhnliche Formeln gebracht werden, ist bekannt.

Pleischl *) hat die Bereitung des Kaliums und alle dabei vorkommenden Umstände ausführlich beschrieben. Wenn auch in dieser Abhandlung eigentlich nichts Neues vorkommt, so ist sie doch für alle, welche diese Operation vornehmen wollen, sehr lehrreich. Pleischl hat seiner Vorlage eine eigene Form gegeben, die ihre Bequemlichkeiten, aber auch den wesentlichen Mangel hat, dafs man sie nicht in Wasser stellen kann, und daher unaufhörlich begossen werden mufs. Er verkohlt den Weinstein, vermengt ihn dann in Pulverform mit $\frac{1}{2}$ feinem Kohlenpulver, macht daraus mit Wasser eine dicke Masse, formt sie in kleine Kugeln, und legt sie noch feucht in den zur Reduction bestimmten eisernen Cylinder (eiserne Quecksilber - Flasche), worin sie anfangs bei gelinder, nachher bei Glüh-Hitze getrocknet werden. Vom angewandten Weinstein bekommt man 8 bis 9 Procent gereinigtes Kalium. Die Reinigung geschieht durch Auspressen in einem leinenen Tuch unter $+65^{\circ}$ warmem Steinöl mittelst einer hölzernen Zange, und durch Destillation des ausgepressten Rückstandes in einer aus einander schraubbaren eisernen Retorte. Das Rohr der Retorte darf nicht unmittelbar in das Steinöl reichen, weil es dadurch angezündet werden könnte, sondern ist vermittelt eines Korks in einen weiteren Glasylinder eingesetzt, dessen Mündung in das Steinöl taucht.

*Metalle.
Kalium,
Bereitung.*

*) Baumgartner's Zeitschrift, II. 307.

Hare *) hat ebenfalls einige Bemerkungen in Betreff der Kalium-Bereitung mitgetheilt. Er wendet eine weite cylindrische Vorlage von Gufseisen ohne Steinöl an, weil die gewöhnliche, von mir vorgeschlagene Vorlage häufige Explosionen veranlassen soll. Diese haben indessen bei den Versuchen, an denen ich Theil genommen, nicht statt gefunden.

Natrium.

Ducatel **) hat gezeigt, daß Natrium, wenn es auf Kohle oder vermittelt Kohle mit Wasser in Berührung gesetzt wird, sich stets entzündet, was mit Metall oder Glas nicht der Fall ist. Serullas zeigte schon, daß es sich auf Holz, so wie auch auf dickem Gummiwasser entzündet.

Gibt man, nach Wagner ***), auf Natrium, indem es auf Wasser herumkreiset, mittelst eines hölzernen Spatels einen harten Schlag, so entsteht eine starke Explosion, wodurch leicht das Gefäß zertrümmert wird. Dasselbe soll auch mit Kalium der Fall sein.

Antimon,
seine Kry-
stallform.

Hessel †) hat die Krystallform des Antimons untersucht, und dabei die Angabe von Marx (Jahresbericht 1832, p. 108.), daß es ein dem Würfel sehr nahe kommendes Rhomboëder zur Grundform hat, vollkommen bestätigt gefunden. Hessel hat einen Krystall beschrieben, der eine sechsseitige Tafel von $4\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser und $\frac{1}{2}$ Linie Dicke bildete.

Kermes.

Liebig ††) hat den Kermes neuen Untersuchungen unterworfen, zur Entscheidung der Frage, ob er Antimonoxyd enthält oder nicht. Diese Un-

*) Silliman's American Journ. of Sc. XXIV. 312.

**) A. a. O. XXV. 90.

***) Journ. de Pharmac. XIX. 225.

†) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 273.

††) Annalen der Pharmacie, VII. 1.

tersuchung, die sich eigentlich auf die Zusammensetzung des gewöhnlichen pharmaceutischen Präparats bezog, gab das Resultat, daß der auf gewöhnliche Weise durch Kochen oder Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Alkali bereitete Kermes Antimonoxyd enthält, daß aber dieser Oxydgehalt für den Kermes nicht wesentlich ist, und daß derselbe ohne Oxyd erhalten werden kann. Hierzu gibt es mehrere Wege, z. B. Kochen von Kalium-Sulfantimoniat mit Antimonpulver, Glühen von Schwefelantimon mit schwarzem Fluß, Auflösen in kochendem Wasser, und Vermischen der Auflösung mit kohlensaurem Kali, welches die Fällung von Kermes veranlaßt, die ohne dies nicht statt gefunden hätte. Folgende Bereitungsmethode hält Liebig für die beste: 4 Th. gepulvertes Schwefelantimon werden mit 1 Theil wasserfreiem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen, bis die Masse ruhig fließt, dann auf ein kaltes Blech ausgegossen; zu Pulver gerieben, und dieses dann eine Stunde lang mit einer Lösung von 2 Th. kohlensaurem Natron in 16 Th. Wasser gekocht und kochendheiß filtrirt; beim Erkalten setzt sich ein schöner, schwerer Kermes ab. Das Ungelöste wird zu wiederholten Malen mit der klar abgegossenen Flüssigkeit gekocht, wodurch noch mehr Kermes erhalten wird. Zuletzt bleibt nur Crocus ungelöst. — So viel sich aus sämtlichen Versuchen Liebig's beurtheilen läßt, ist der gewöhnliche Kermes der Pharmaceuten ein gemischter Niederschlag aus einem Schwefelsalz und einem Sauerstoffsalz, welcher die elektronegativen Bestandtheile in großem Ueberschuß enthält. Ob diese gemeinschaftliche Fällung auf einer Verwandtschaft zwischen beiden Salzen beruht, oder nur gleichzeitig ist, wird schwer zu entscheiden sein; allein gewiß

ist es, daß es für den medicinischen Behuf keinesweges gleichgültig sein kann, ob der Kermes Antimonoxyd enthält oder nicht.

Verbindung
von Schwefelantimon
mit Chlorantimon.

Duflos*) hat eine Beobachtung von L. Gmelin wieder in Erinnerung gebracht, daß nämlich Chlorantimon, in einem Gemische von Salzsäure und Weinsäure, aufgelöst, beim Fällen mit Schwefelwasserstoff nicht reines Schwefelantimon gibt, sondern einen Niederschlag, der Chlorantimon in Verbindung enthält, analog den Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit mehreren Quecksilbersalzen. Duflos theilte den Niederschlag in zwei Perioden. Der erste, dessen Farbe ziemlich hell war, enthielt 5,242 Procent Chlor; der zweite war dunkel rothbraun, ähnlich dem Kermes, und enthielt 2,745 Procent Chlor. Duflos berechnet darnach den ersteren zu $\text{SbCl}^3 + 10\text{Sb}$, und den letzteren zu $\text{SbCl}^3 + 20\text{Sb}$, und gibt von diesem an, daß er nicht weiter zersetzt werde, wie lange man auch Schwefelwasserstoff hindurchleite. H. Rose dagegen gibt an, daß derselbe von diesem Gas zersetzt werde, besonders wenn die mit Gas gesättigte Flüssigkeit eine Zeit lang damit zusammen stehen bleibe, und führt Beispiele mit Versuchen an, wo er durch Fällung mit hinreichend viel Schwefelwasserstoff ein chlorfreies Schwefelantimon erhalten habe.

Titan,
seine Flüchtigkeit.

Zinken**) gibt einige Thatsachen an, die zu zeigen scheinen, daß das Titan in sehr hoher Temperatur verflüchtigt werden kann. Krystallisiertes metallisches Titan, welches in einem Tiegel dem Feuer eines Stahlofens ausgesetzt würde, verschwand, und

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 269.

**) Poggend. Annal. XXVIII. 160.

beim Probiren eines titanhaltigen Eisenerzes wurde in der Probirtute Titan sublimirt gefunden.

Fuchs *) hat einige neue Erfahrungen über Goldpurpur. den Goldpurpur mitgetheilt. In Beziehung auf die früher von ihm gegebene Ansicht von der Natur dieses Präparats **), gegen welche sowohl von mir als von Poggendorff der Einwurf gemacht wurde, daß nach derselben der Purpur im Glühen Sauerstoffgas entwickeln müßte, führt Fuchs als Gegengrund an, daß der Purpur nicht im Glühen zersetzt werde, was sich auch dadurch bestätige, daß er sich mit derselben Farbe in Glasflüssen und in Ammoniak auflöse. Inzwischen nimmt er nun an, daß er die Zusammensetzung $= \text{Au Sn} + \text{Sn Sn} + 3\text{H}$ habe, in Uebereinstimmung mit einem Goldgehalt, welcher sich Gay-Lussac's Analyse nähert und 28,3 Procent metallisches Gold voraussetzt. Uebrigens führt er zwei Thatsachen an, die für den oxydirten Zustand des Goldes im Purpur zu sprechen scheinen. 1) Mischt man zu einer sehr verdünnten Lösung von Zinnchlorür Goldchlorid, so entsteht nicht Purpur, sondern eine schwarzbraune, undurchsichtige Flüssigkeit, die wahrscheinlich eine Legirung von Gold und Zinn in sehr vertheiltem Zustand enthält. Wird diese Flüssigkeit, die sich schwer klärt, an der Luft gelassen, so sieht man, wie sich allmählig von der Oberfläche an nach dem Boden zu ein schöner Purpur bildet. 2) Wird eine Auflösung von Goldpurpur in Ammoniak in einer verschlossenen Flasche einige längere Zeit hindurch täglich von der Sonne beschienen, so fängt sie an einen Stich in's Violette zu bekommen, wird dann lasurblau,

*) Poggend. Annal. XXVII. 634.

**) Jahresb. 1834. p. 104.

und es fällt alles Gold metallisch nieder, während Zinnoxid - Ammoniak in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Diese letztere Thatsache scheint mehr als die erste zu beweisen, die durch eine allmählig geschehende Oxydation; bloß des Zinns, erklärt werden kann. — Ich habe einige Versuche mit dem nach der Methode von Fuchs bereiteten und in Ammoniak aufgelösten Goldpurpur angestellt. Nach einem Versuche enthielt er 16, und nach einem anderen 18 Procent Gold; einige Bemerkungen in Beziehung auf diese Zusammensetzung sind im III. Bde. der neuesten Auflage meines Lehrbuchs enthalten.

Platin.

Boussingault *) hat das schwarze brennbare Pulver untersucht, welches zurückbleibt, wenn ein mit Wasserstoffgas reducirtes Gemenge von Platinnoxid und Eisennoxid in Salzsäure aufgelöst wird. Dieser Rückstand ist brennbar, und brennt gewöhnlich mit einer Art Explosion ab; man glaubte, er könne vielleicht eine Verbindung von Wasserstoff mit Platin sein. Boussingault verbrannte 2,687 Grm. davon in Sauerstoffgas, und sammelte das Wasser in Chlorcalcium auf. Es wog 0,032 und entspricht $\frac{1}{16}$ Procent Wasserstoff, im Fall man dieses Wasser als gebildet betrachten will, was er nicht für wahrscheinlich hält. Dagegen fand er, daß das brennbare Pulver an Gewicht zunahm, und daß es alsdann nach dem Auskochen mit verdünnter Salpetersäure $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Platin zurückliefs, während Eisen aufgelöst wurde, woraus also zu folgen scheint, als wäre diese Substanz nichts Anderes, als eine brennbare Legirung von Eisen und Platin. Indessen bleibt es doch stets sonderbar, daß Salzsäure nicht das Eisen ausziehen soll, wenn es sich

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 441.

in einem zum Verbrennen so geneigten Zustande befindet.

Döbereiner *) gibt an, daß bei Behandlung Platinoxyd. des Platinoxyd-Natron mit Essigsäure das Natron ausgezogen und nur sehr wenig vom Oxyd aufgelöst werde, welches dabei mit okergelber Farbe zurückbleibe. Wenn es dabei völlig frei von Natron wird und auch keine Essigsäure aufnimmt, so wäre dieses die beste und leichteste Darstellungsmethode dieses Oxyds.

Döbereiner gibt ferner an, daß wenn der Platinoxyd. Niederschlag, den Kalkwasser in Platinchlorid hervorbringt (Jahresb. 1834, p. 141.), in einem bedeckten Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt wird, er sich in ein dunkel violettes Pulver umändert, welches sich mit Wasser stark erhitzt, und woraus Salpetersäure Chlorcalcium und Kalkerde auszieht, mit Hinterlassung eines dunkel violetten Pulvers, welches Platinoxydul ist. Döbereiner analysirte dasselbe mit Ameisensäure, wodurch es sogleich reducirt wird. In diesem Zustand ist es in Sauerstoffsäure nicht auflöslich; nur die Oxalsäure löst nach langem Erhitzen etwas davon auf.

H. Rose **) macht darauf aufmerksam, daß in einigen natürlichen Hyposulfantimoniten (Fahlerzen), namentlich im Polybasit, das niedrigste Schwefelkupfer, Cu, vom Schwefelsilber vertreten werde, ohne daß dadurch eine Aenderung in der Krystallform bemerkbar wird, und stellt es als wahrscheinlich auf, daß dieser Umstand vielleicht beweise, daß das Gewicht, welches wir gegenwärtig für 1 Atom Silber nehmen, eigentlich 2 Atome ausmache, daß

Silber,
sein Atom-
gewicht.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 181.

**) A. a. O. pag. 156.

man also das Schwefelsilber als eine Verbindung von 2 Atomen Metall und 1 Atom Schwefel betrachten müsse. Einen neuen Grund für eine solche Meinung entnimmt auch Gust. Rose *) aus der Krystallform des Silber-Kupferglanzes, = $\text{Cu} + \text{Ag}$, welcher, so viel man bis jetzt beobachten konnte, die Krystallform des Kupferglanzes oder Cu hat, so daß also die beiden ihn bildenden Verbindungen isomorph sein müssen. Zwar seien die beiden Schwefelmetalle für sich nicht mit einander isomorph, dieß könne aber in einer Dimorphie seinen Grund haben, zumal da man künstlich das Cu in derselben Form wie das Schwefelsilber krystallisirt erhalten könne. Diese Bemerkungen verdienen alle Aufmerksamkeit. Inzwischen kann man hinzufügen, daß wasserfreies schwefelsaures Natron und schwefelsaures Silberoxyd isomorph sind. Wäre das Silberoxyd Ag , so wäre das Natron Na ; dann aber bestände sein Superoxyd aus 4 Atomen Natron und 3 Atomen Sauerstoff. Wie wir uns also bei dieser Frage wenden mögen, kommen wir doch nicht mit Sicherheit auf das Reine.

Quecksilber,
Zertheilung
desselben.

Nach der Angabe von Böttger **) zerfällt das Quecksilber, wenn man es mit concentrirter Essigsäure schüttelt, zu dem feinsten Mehl, und ohne daß die Kügelchen zusammengehen.

Zinnober.

Wenn man, nach der Angabe von Wehrle ***), gewöhnlichen geschlämmten Zinnober innig mit 1 Procent Schwefelantimon vermischt, umsublimirt, fein reibt, und darauf zuerst mit Schwefelkalium, und

*) Poggend. Annal. XXVIII. 427.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 142. Note.

***) Baumgartner's Zeitschrift, II. 27.

dann mit Salzsäure digerirt, und ihn nachher vor dem Trocknen mit einer Leimauflösung vermischt, die $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Zinnobers an Leim enthält, so erhält man ihn von derselben Schönheit und Farbennüance, wie der schönste chinesische hat.

Liebig*) hat folgende Bildungsweise eines schönen Zinnobers auf nassem Wege angegeben: Man übergießt Mercurius praecipitatus albus mit Schwefelammonium (Hydrothion-Ammoniak, mit Schwefel gesättigt durch Digestion in einer verschlossenen Flasche), und stellt das Gefäß an einen $+40^{\circ}$ bis 50° warmen Ort. Je concentrirter die Flüssigkeit ist, um so schneller röthet sich das gebildete Schwefelquecksilber, und um so schöner wird die Farbe. Wenn sie den höchsten Ton erreicht hat, wird die Flüssigkeit abgegossen und der Zinnober, zur Entfernung von niedergefallenem Schwefel, mit etwas kaustischem Kali digerirt, worauf er ausgewaschen und getrocknet wird. Diese Methode hat hauptsächlich den Vortheil, daß man die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege in wenigen Minuten in einer Vorlesung zeigen kann.

Nach Becquerel's Angabe **) kann Schwefelblei folgendermaßen auf nassem Wege krystallisirt erhalten werden: In eine unten verschlossene Glasröhre legt man Zinnober, steckt in dieselbe einen Bleistreifen, so daß er den Zinnober berührt, gießt eine Lösung von Chlormagnesium darauf und verschließt die Röhre luftdicht. Nach Verlauf einiger Wochen sieht man auf der inneren Seite der Röhre, zunächst über dem Zinnober, kleine tetraëdrische, graue, metallglänzende Krystalle sich bilden

*) Annalen d. Pharmac. V. 289., VII. 49.

**) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 106.

und allmählig an Gröfse zunehmen; sie sind Schwefelblei. Das Blei ist hier gegen das Magnesiumsalz negativ, es wird etwas Magnesium reducirt, und Blei ersetzt dessen Stelle in Verbindung mit Chlor, so dafs die Flüssigkeit bleihaltig wird; zuletzt aber wird auch der Zinnober zersetzt, das Blei in der Flüssigkeit nimmt seinen Schwefel auf und krystallisirt damit, während das mit dem Zinnober in Berührung stehende Ende des Bleistreifens amalgamirt wird.

Arseniknickel. G. Rose *) hat die Krystallform des von Wöhler beschriebenen und untersuchten Arseniknickels (Jahresb. 1834, p. 119.) näher bestimmt. Es ist ein spitzes Quadratoc-taëder, dessen Winkel von Rose angegeben werden. Es ist dies bis jetzt die einzige Verbindung zwischen Nickel und Arsenik, deren Krystallform mit Sicherheit bestimmt werden konnte.

Stickstoff-Eisen. Im Jahresbericht 1831, p. 86., erwähnte ich der Versuche von Despretz über die Veränderungen, welche Kupfer und Eisen beim Glühen in Ammoniakgas erleiden, so wie auch seiner Gründe für die Vermuthung, dafs sich dabei die Metalle mit Stickstoff verbinden. Zufolge eines späteren Versuchs*) erklärt er, Eisen und Kupfer durch Erhitzen in wasserfreiem Stickgas direct mit Stickstoff verbunden zu haben. Es ist dies, sagt er, das erste Beispiel einer Vereinigung mit Stickstoff durch unmittelbare Einwirkung zwischen-Metall und Stickstoff. Ueber das Verhalten des Stickstoff-Metalles ist übrigens nichts weiter bekannt geworden, ungeachtet diese Entdeckung bereits im November 1832 in der Aka-

*) Poggend. Annal. XXVIII. 433.

**) Journ. de Ch. med. IX. 48.

demie der Wissenschaften zu Paris mitgetheilt worden ist.

Berthier *) hat eine Untersuchung über die Zusammensetzung des Roheisens und des Stahls an- gestellt. Er geht die meisten der gewöhnlicheren analytischen Methoden durch, nämlich: 1) Die Auflösung in Salpetersäure, wodurch in Wasser lösliche, kohlehaltige Substanzen gebildet werden. 2) Schmelzen des gepulverten Metalles mit Salpeter und Fällung der Kohlensäure aus der alkalischen Masse, was unbequem ist. 3) Verbrennen in Sauerstoffgas; geht recht gut, das Metall muß aber sehr fein zertheilt sein; das Gas wird in Kalkwasser aufgefangen. 4) Glühen mit anderen Metalloxyden, namentlich mit Quecksilberoxyd, und Messen des erhaltenen Kohlensäuregases, welches mit kaustischem Kali absorbirt wird. Diese Methode ist von Gay-Lussac angewendet worden. Berthier hält Bleioxyd für am geeignetsten dazu. Ein Uebelstand ist wiederum die Nothwendigkeit, das Metall zu pulverisiren. 5) Oxydation auf nassem Wege mit chlorig-saurer Kalkerde. Nach einigen Tagen ist das Eisen in Oxydhydrat verwandelt, welches bei der Auflösung in Salzsäure die Kohle ungelöst läßt; gibt Verlust an Kohlenstoff, besonders wenn das Eisen Kiesel enthält. 6) Oxydation in Wasser auf einem Kuchen von geschmolzenem Chlorsilber; geht gut, enthält aber das Eisen Kiesel, so verliert man Kohlenstoff, wie weiter unten angeführt ist. 7) Erhitzen in Chlorgas; unsicher, weil durch die Feuchtigkeit Kohlensäure entsteht, die verloren geht. 8) Oxydation mit Chlorwasser geht zu langsam. 9) Oxydation von 1 Th. Eisen mit 3,5 Th. Brom und

Roheisen und
Stahl,
Analyse der-
selben.

*) Annales des Mines, II. 209. März, April 1833.

30 Th. Wasser. 10) Oxydation mit reinem, umsublimirtem Jod, $4\frac{1}{2}$ Th. auf 1 Th. Eisen. Die Methoden mit Chlorsilber, Brom und Jod gelingen alle gleich gut und gehen ziemlich rasch. Sie sind bei solchem Roheisen anwendbar, welches mit Holzkohlen erblasen wird und nur sehr wenig Kiesel enthält. Aber das mit Coaks erblasene, welches 1 bis 4 Proc. Kiesel enthält, kann auf diese Weise nicht analysirt werden, aus dem Grunde, weil der Kiesel, der sich nicht mit dem Salzbilder verbindet, sich stets unter Wasserstoffgas - Entwicklung auf Kosten des Wassers oxydirt, wobei bis zu $1\frac{1}{2}$ Procent Kohlenstoff verloren gehen können, in einer neugebildeten Verbindung, welche wahrscheinlich dieselbe ist, die der Masse den bituminösen Geruch ertheilt. 11) Erhitzen mit Salmiak glückt unvollständig. 12) Die Methode, der Berthier den Vorzug gibt, ist folgende: Man zerstößt das Roheisen oder feilt den ungehärteten Stahl auf einer harten Feile zu feinem Pulver, und läßt dieses in einem weiten Gefäße, z. B. in einem Porzellanmörser, mit ganz wenigem destillirten Wasser übergossen, sich oxydiren, indem man die Masse täglich mit einem Pistill umrührt, den oxydirten Theil abgießt, sammelt und auf den Rückstand neues Wasser gibt. Der Zusatz eines aufgelösten Eisensalzes, oder selbst von etwas Kochsalz, beschleunigt die Operation, die 8 bis 10 Tage erfordert. »Zuletzt,« sagt er, »wenn alles Eisen vollständig oxydirt ist, sammelt man alles gebildete abgegossene Oxyd, setzt Salzsäure in Ueberschuß zu, verdunstet zur Trockne; übergießt den Rückstand mit etwas sauer gemachtem Wasser, wäscht das Ungelöste aus, glüht es in einer Glasröhre, wägt es, glüht es so, daß alle Kohle oxydirt wird, und bestimmt nun aus dem Gewichtsverluste den

den Kohlenstoffgehalt. Der Rückstand ist ein Gemenge von Kieselsäure und Schlackenpulver; die erstere kann durch eine kochende Lauge von kohlen-saurem Kali ausgezogen werden, und die Schlacke bleibt zurück und kann gewogen werden.« Bei diesem Verfahren kann Verschiedenes angewendet werden. Berthier verwirft das Glühen in Sauerstoffgas oder mit Metalloxyden aus dem Grunde, weil dazu die Pulverisirung des Metalles erforderlich ist, was auch in der That den schwierigsten Theil der Analyse ausmacht; dafür aber geben diese Methoden den Kohlenstoff als kohlen-sauren Kalk, — die einzige sichere Art den Kohlenstoffgehalt zu bestimmen; auch kann der Versuch in einigen Stunden ausgeführt werden. Die von Berthier vorgezogene Methode hat denselben Uebelstand, daß sie die Pulverisirung des Metalles erfordert, und braucht zuerst 8 bis 10 Tage zur Oxydation, außer der Operation zur Bestimmung des Kohlenstoffs, welche bei dem Glühen in einer Glasröhre, zur Entfernung der Feuchtigkeit, durch den geringsten Gehalt von zurückgebliebenem Eisenoxyd, so wie auch durch den Luftgehalt der Röhre selbst, Veranlassung zu Verlust an Kohlenstoff geben muß.

Folgendes sind die Resultate der angestellten Analysen:

Roheisen mit Holzkohle erblasen, von

| | Bela-bre | Antray | Bèze | St. Dizier | Schwe-den | Tredion | Lohe |
|----------------|----------|--------|--------|------------|-----------|---------|--------|
| Kohlenstoff .. | 0,0295 | 0,0350 | 0,0305 | 0,0360 | 0,0420 | 0,0360 | 0,0350 |
| Kiesel | 0,0028 | 0,0030 | 0,0007 | 0,0040 | 0,0050 | 0,0050 | 0,0045 |
| | 0,0323 | 0,0380 | 0,0312 | 0,0400 | 0,0470 | 0,0410 | 0,0395 |

Roheisen mit Coaks erblasen, von

| | Firmy | Janon | Charle-roy | England | Fine-Metall von Firmy | | |
|-------------------|--------|--------|------------|---------|-----------------------|--------|--------|
| Kohlenstoff . . . | 0,0300 | 0,0430 | 0,0230 | 0,0220 | 0,0170 | 0,0110 | 0,0100 |
| Kiesel | 0,0450 | 0,0350 | 0,0350 | 0,0250 | 0,0050 | 0,0025 | 0,0015 |
| | 0,0750 | 0,0780 | 0,0788 | 0,0470 | 0,0223 | 0,0135 | 0,0115 |

Stahlarten.

| | Engl. Brennstuhl | Wootz | Gufsstuhl | Hausmanns-stahl |
|-------------------|------------------|--------|-----------|-----------------|
| Kohlenstoff . . . | 0,0187 | 0,0150 | 0,0165 | 0,0133 |
| Kiesel | 0,0010 | 0,0060 | 0,0010 | 0,0005 |
| | 0,0197 | 0,0210 | 0,0175 | 0,0138 |

Im Jahresh. 1832, p. 128., führte ich Analysen von Roheisen und Stahl an, die unter Gay-Lussac's Leitung von Wilson angestellt worden waren, und worin die Kohlenstoffgehalte ungefähr nur halb so groß sind, als in den obigen Analysen. Hieraus scheint hervorzugehen, dass auf der einen oder der anderen Seite die Bestimmungsmethode fehlerhaft war. Ich habe Grund zu vermuthen, dass Berthier's Angaben dem richtigen Verhältniss näher kommen, wenigstens stimmen sie mehr mit den von mir in Roheisen gefundenen Kohlenstoffgehalten überein.

Proportionir-
tes Kohlen-
stoffeisen.

Bei dieser Untersuchung fand Berthier, dass, wenn Gufsstuhl mit einer, zur völligen Ausziehung des Eisens unzureichenden Menge Jods oder Broms behandelt wurde, eine graphitartige Masse zurückblieb, welche die Form des Eisens hatte, aber zwischen den Fingern zerdrückt werden konnte. Die Beschreibung davon stimmt ganz mit den Characteren der Masse überein, die von eisernen Kanonen übrig bleibt, wenn sie lange auf dem Boden des Meeres gelegen haben. Die Masse wurde durch

mehr Brom oder Jod in Kohle und in sich auflösendes Eisensalz zersetzt. Sie bestand aus 81,7 Eisen und 18,3 Kohle = FeC ; sie wird vom Magnet gezogen. So lange noch im Innern eine Portion Stahl unzersetzt übrig war, wurde diese Masse vom Salzbilder nicht zersetzt.

In einer Abhandlung über das Verhalten der Schwefelmetalle zu ihrem Radical, zu anderen Metallen und zu einander auf trockenem Wege, hat Fournet*) zu erweisen gesucht, daß das Schwefeleisen, mit einer hinlänglichen Menge Kohlenpulvers gemengt, in Roheisen verwandelt werden könne, — eine Angabe, die denen Anderer widerstreitet. Aus seinen übrigen Versuchen kann ich nichts anführen, weil sie auf die leichte Art angestellt sind, daß die Zusammensetzung der Schmelz-Producte nach dem Wägen vermuthet, und nicht durch Versuche bestimmt wurde.

Göbel**) gibt an, daß wenn man in einem Destillationsgefäße ameisensaures Ceroxydul der Weißglühhitze aussetzt, ein stahlgraues Pulver zurückbleibt, welches durch Druck Metallglanz annimmt. Es enthalte etwas Ceroxydul, welches sich durch Salzsäure oder Salpetersäure ausziehen lasse, von denen das Metall nicht angegriffen werde. Von Königswasser werde es aufgelöst, und beim Verdunsten erhalte man Cerchlorür. Göbel gibt nicht an, wie sich sein Cerium beim Erhitzen an der Luft verhält. Bekanntlich hat das von Mosander reducirte Cerium ganz andere Eigenschaften. Das zu seinen Versuchen angewandte ameisensaure Cer-

Schwefel-
eisen.

Cerium.
Leichte Red-
uctionsart
desselben.

*) Annales des Mines, IV. 1. u. 225.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 78.

oxydul war ein sehr schwerlösliches, strohgelbes Pulver.

Cerium,
angeblicher
Bestandtheil
von Meteor-
steinen.

Bei einer Analyse des bei Stannern gefallenen Meteorsteins hat v. Holger *), ausser solchen Bestandtheilen, wie sie bei seinen Analysen gewöhnlich sind, als z. B. metallisches Calcium, Magnesium und Aluminium, noch zwei andere, der uranischen Mineralogie fremde gefunden, nämlich Zinn und Cerium. Die Art ihrer Auffindung war folgende: Das Meteorsteinpulver wurde in Salzsäure aufgelöst, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelte, die Auflösung abgossen, neutralisirt und mit benzoësaurem Kali gefällt. Der Niederschlag war nicht roth, sondern weifs, war also nicht blofs Eisen. Nun suchte v. Holger nach, welche Basen von benzoësaurem Alkali gefällt werden können; es waren diefs die Salze von Eisen, Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Quecksilber und Cerium. Da sich bei der Auflösung Schwefelwasserstoffgas entwickelte, so konnte in dem Niederschlage nicht Kupfer, Silber, Quecksilber oder Blei enthalten sein. Es bleiben also Eisen, Cerium und Zinn übrig, die darin enthalten sein müssen. Der Niederschlag wurde geglüht und mit Chlor gekocht (was damit gemeint ist, wird nicht erklärt), wobei sich Eisenoxyd und Ceroxydul auflösten und das Zinnoxyd, welches durch das Glühen seine Löslichkeit verloren hatte, zurückblieb. Dafs diefs Zinnoxyd war, bewies v. Holger nicht dadurch, dafs es vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron Zinnkugeln gab, sondern dadurch, dafs es von kaustischem Kali aufgelöst und daraus gefällt wurde (wie, ist nicht ange-

*) Baumgartner's Zeitschrift, II. 293.

gehen), worauf es blendend weiß wurde; nach dem Glühen wurde es als Zinnoxid berechnet. Einen ferneren Beweis, daß es Zinnoxid war, fand er darin, daß es von Zink als eine weiße gelatinöse Masse gefällt wurde. v. Holger scheint es unbekannt gewesen zu sein, daß auch Thonerde aus ihren neutralen Auflösungen von benzoësaurem Alkali gefällt wird, und daß daher ausdrücklich vorgeschrieben ist, daß, vor der Anwendung des letzteren bei einer Analyse, die Thonerde mit kaustischem Kali abgeschieden sein muß. — In der sauren Auflösung bildete schwefelsaures Kali einen bedeutenden weißen Niederschlag; dieser wurde mit kaustischem Kali gekocht, der Rückstand als Ceroydul betrachtet, und darnach der Ceriumgehalt berechnet. Hierbei scheint v. Holger nicht bedacht zu haben, daß, außer dem Cerium, noch mehrere andere Körper auf diese Weise abgeschieden werden können, und daß, wenn ein Ceroydulsalz mit Kali gekocht wird, in Folge der raschen Oxydation an der Luft gelbes Ceroydhydrat, und beim Glühen unvermeidlich ziegelrothes Oxyd entsteht. v. H. hat es als Oxydul berechnet; daraus kann man schließen, daß sein Niederschlag weiß geblieben ist, und daß er kein Cerium war.

Nach Göbel's Angabe *) kann man das Man-Mangansuper-
ganssuperoyd künstlich darstellen, wenn man koh-
lensaures Manganoydul vorsichtig mit chlorsaurem ^{oxyd.} Probe auf
Kali erhitzt. Beim Behandeln der Masse mit Was-
ser bleibt das Superoxyd in Gestalt eines glänzen-
den, schwarzen Pulvers zurück. — Als eine gute
Probe auf den Sauerstoffgehalt des käuflichen Braun-
stoffsgehalt.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 77.

steins gibt Göbel folgendes Verfahren an: Man vermischt ihn als feines Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und Ameisensäure, erhitzt die Masse, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, sammelt das Gas auf (oder läßt es, nach Liebig's Methode, von kautischem Kali aufsaugen), und berechnet darnach den Sauerstoffgehalt, indem die Hälfte des Sauerstoffs in der Kohlensäure vom Superoxyd herrührt.

*Salze.
Verbindun-
gen von
Chlorüren
mit Chrom-
säure.*

Peligo^t *) hat eine neue Klasse von salzartigen Verbindungen entdeckt, worin die Chromsäure mit Chlorüren verbunden ist. Sie werden sehr leicht erhalten, wenn man die Bichromate in Salzsäure von einer gewissen Concentration auflöst (zu starke Säure zersetzt, unter Entwicklung von Chlor, die Chromsäure), und bei gelinder Wärme verdunstet, wobei die neue Verbindung krystallisirt. Das Kaliumsalz wird am leichtesten erhalten; es krystallisirt in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis, von derselben Farbe wie das zweifach-chromsaure Kali, und ist in der Luft unveränderlich. Es enthält kein Wasser, und besteht, nach Peligo^t's Analyse, aus 41,29 Chlorkalium und 58,21 Chromsäure (Verlust 0,5), was $KCl + 2Cr$ entspricht. Bei der Bildung dieses Salzes zersetzt die Salzsäure nicht die Chromsäure, sondern das Kali, und deshalb entsteht Chlorkalium, welches mit der Chromsäure verbunden bleibt. Von Wasser wird das Salz wieder zersetzt, es bildet sich wieder Salzsäure und Bichromat, und zur Bildung des Salzes ist nothwendig erforderlich, daß die Flüssigkeit, woraus es sich absetzt, einen Ueberschuß an Salzsäure enthalte. Peligo^t hat analoge Verbindungen mit Natrium, Ammonium, Calcium und

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 267.

Magnesium hervorgebracht; sie sind alle zerfließlich, mit Ausnahme des Ammoniumsalzes. Mit Barium und Strontium konnten sie nicht hervorgebracht werden; Chlorbarium und Chlorstrontium schieden sich dabei ohne Chromsäure ab. Peligot betrachtet in diesen Verbindungen das Chlortür als Basis in Beziehung zur Chromsäure, und nach seiner Meinung ist die Sache so einfach und entschieden, daß man bald Verbindungen zwischen Sauerstoffsäuren und Fluortüren, Cyanüren, Sulfüren u. a. entdecken werde, ohne daß er jedoch selbst Versuche zur Hervorbringung noch anderer Verbindungen der Art gemacht zu haben scheint. Daß sich eine Sauerstoffsäure mit einem Haloïdsalz zu einem sauren Salz verbindet, möchte wohl bei dem ersten Blick nicht sonderbarer erscheinen, als daß sie sich mit einem Sauerstoffsalz verbindet; allein bis jetzt haben wir doch in den beiden Klassen von Salzen kein Beispiel, daß ein Salz durch eine andere als seine eigene Säure sauer wird, z. B. schwefelsaures Kali durch Schwefelsäure, Fluorkalium durch Fluorwasserstoffsäure. Es ist daher die von Peligot entdeckte Verbindungsweise ungewöhnlich und bemerkenswerth, wie man sie auch nehmen mag.

Eine hierher gehörende, besonders interessante Verbindung war schon vor Peligot von H. Rose nachgewiesen worden *), ohne daß man aber daraus auf eine größere Allgemeinheit dieser Verbindungsart hätte schließen können. Dieser Körper war nämlich die Verbindung der Chromsäure mit dem Superchlorid des Chrms. Rose fand, daß dieser gasförmige, leicht coërcibele Körper, der durch

*) Poggend. Annal. XXVII. 570.

Destillation eines Gemisches von chromsaurem Kali, Kochsalz und Schwefelsäure erhalten wird, und den man für ein der Chromsäure proportionales Chlorchrom hielt, Sauerstoff enthält, und viel weniger Chlor, als der vermutheten Zusammensetzung entspricht. Bei der Analyse fand er 35,38 Chlor, 44,51 Chrom und 20,11 Sauerstoff, was 3 At. Chrom, 6 At. Chlor und 6 Atomen Sauerstoff entspricht, und also die Formel $\text{CrCl}^3 + 2\text{Cr}$ gibt, oder ein Atom von einem der Chromsäure proportionalen Chromsuperchlorid, verbunden mit 2 At. Chromsäure. In isolirtem Zustand konnte dieses Superchlorid nicht hervorgebracht werden. Entsprechende Verbindungen mit Jod und Brom wurden nicht erhalten. Das bekannte Chromsuperfluorid enthielt keine Chromsäure; es enthielt aber, entweder chemisch gebunden oder bloß eingemengt, eine Portion Fluorwasserstoffsäure, deren Wasserstoffgehalt Rose für nicht sicher erwiesen glaubt, indem er es für wahrscheinlicher hält, daß dieser Körper eine Verbindung von 1 At. Chrom und 5 At. Fluor sei. Allein Dieses Verhältniß kann nicht angenommen werden; denn die abgekühlte und condensirte Verbindung wird von Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure ohne alle Entwicklung von Sauerstoffgas zer setzt, welches letztere sich doch in Menge entwickeln müßte, wenn $\frac{2}{3}$ des Fluors sich auf Kosten des Wassers in Fluorwasserstoffsäure verwandeln würden. Eben so wenig findet man, daß das Platin der Gefäße Fluor aufnimmt.

Tripel-
Cyanüre.

Im Jahresb. 1833, p. 147., erwähnte ich der Entdeckung von Mosander, daß sich das Kaliumeisencyanür mit anderen Doppelcyanüren verbinden könne. Mosander hat nun eine Abhandlung über

seine Versuche mitgetheilt *), welche die Verbindungen des Kaliumeisencyanürs mit Calcium-, Magnesium-, Barium-, Mangan-, Zink-, Silber- und Kupfer-Eisencyanür betreffen. Diese Verbindungen entstehen, wenn etwas concentrirte Lösungen der Salze dieser Basen zu überschüssigem Kaliumeisencyanür gemischt werden, wobei sich die Verbindung entweder sogleich niederschlägt, oder erst nach und nach abzusetzen anfängt. Das gewöhnlichste Zusammensetzungs-Verhältniß ist ein Atom von jedem Doppelsalze. Die meisten enthalten kein Wasser. Das Bariumsalz enthält jedoch 3 Atome auf jedes Atom Eisencyanür. Das Zinksalz besteht aus 1 Atom Kaliumeisencyanür und 3 Atomen Zinkeisencyanür mit 3 Atomen Wasser für jedes Atom Eisencyanür. Das Silbersalz enthält 2 Atome Silbereisencyanür ohne Wasser. Aus einem im Ueberschufs vorhandenen Silbersalze fällt reines Silbereisencyanür. Dieser Niederschlag wird von salpetersaurem Silberoxyd auf eine verwickelte Art zersetzt.

Die p. 111. angeführten Ansichten von Graham's, über die drei verschiedenen Zustände der Phosphorsäure, gründen sich auf Versuche über Eigenthümlichkeiten im Verhalten verschiedener phosphorsaurer Salze, die alle Aufmerksamkeit verdienen **).

— Wenn man zur Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren oder arseniksauren Natron eine Auflösung von Natronhydrat mischt, welches wenigstens halb so viel betragen muß, als das Salz schon enthält (wovon aber ein Ueberschufs nicht schadet), und verdunstet diese Auflösung unter einer Glocke

Graham's
Versuche üb.
phosphors. u.
arseniksäure
Salze.

Phosphors. u.
arseniks. Na-
tron mit
Ueberschufs
an Basis.

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1833. p. 199.

**) Phil. Transactions, 1833. Vol. II. p. 253.

über Schwefelsäure, oder auch durch rasches Einkochen bis zum Salzhäutchen, so daß das Alkali keine Kohlensäure anziehen kann, so krystallisirt ein basisches Salz in sechseitigen Prismen, zuweilen mit schiefer Abstumpfung der Enden, in welchem 1 Atom Säure mit 3 Atomen Natron verbunden ist. Die alkalische Mutterlauge enthält wenig oder kein Salz mehr aufgelöst, wenn sie durch Kochen concentrirt war; durch Auflösen in dem doppelten Gewichte siedenden Wassers und Umkrystallisiren beim Erkalten kann man das Salz reinigen. An der Luft verändert sich das trockene Salz nicht, aber das feuchte oder aufgelöste zieht Kohlensäure an. Beide Salze sind vollkommen gleich im Ansehen, in Krystallform und übrigen Verhältnissen. Sie schmecken alkalisch, werden auf nassem Wege von den schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, zersetzt, entbinden Ammoniak aus Ammoniaksalzen, und verhalten sich zu Chlor, Brom und Jod, als wäre $\frac{1}{3}$ vom Alkali frei. 100 Th. Wasser von $+15^{\circ},5$ lösen vom phosphorsauren Salz 19,6 Th., und vom arseniksauren 28 Th. auf. Das erstere schmilzt bei $+76^{\circ},5$, und das letztere bei $+82^{\circ},25$. Diese Salze enthalten Krystallwasser, welches sie nicht ganz beim Trocknen bis zum Glühen verlieren, sondern wovon sie ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent zurückhalten, welches nicht eher weggeht, als bis das Natron mit einem anderen Körper gesättigt wird, z. B. durch Zusatz von zuvor geschmolzenem und wasserfreiem Biphosphat oder Biarseniat. Das ohne diesen Zusatz weggehende Wasser entspricht genau 23 Atomen. Was nachher wegging, entsprach bei Graham's Versuchen $\frac{1}{2}$ Atom; er glaubt aber, daß es ein ganzes sein müsse, und daß das Salz 24 Atome enthalte, wovon 23 vor anfangendem Glühen weg-

gehen, das 24ste aber, welches dann dem Natronhydrat angehört, erst bei dessen Sättigung mit einer Säure. Nach dieser Ansicht, nämlich 24 Atome, enthält das phosphorsaure Salz 56,03, und das arseniksaure 50,82 Procent Wasser. — Hat dieses Salz Gelegenheit Kohlensäure in geringer Menge aufzunehmen, so hält das krystallisirte Salz alsdann eine kleine Menge kohlensaures Natron hartnäckig zurück. — Selbst durch das stärkste Glühen wird dieses Salz nicht in Clarke's Pyrophosphat verwandelt, und dies gilt im Allgemeinen für alle Salze, in denen die Phosphorsäure mit 3 Atomen einer nicht flüchtigen Basis verbunden ist.

Dagegen kann auch nicht das Pyrophosphat durch Vermischen mit Natronhydrat und Kochen in das vorhergehende basische Salz verwandelt werden, so lange nicht das Gemische eingetrocknet wird; denn alsdann geschieht der Uebergang leicht, selbst bei Anwendung von kohlensaurem Natron. Aus der, mehrere Stunden lang gekochten, alkalischen Flüssigkeit krystallisirt das Pyrophosphat unverändert. Dies ist natürlicher Weise eines der Grundverhalten, auf welchen Graham's Ansicht von der Ungleichheit der Säuren beruht.

Das basische phosphorsaure oder arseniksaure Natron fällt die Silber-, Blei-, Baryt-, Kalk- und andere Salze, in der Art, daß die Lösung neutral, und ein Phosphat oder Arseniat gefällt wird, worin die Säure 3 Atome von der Erde oder dem Metall-oxyd aufnimmt. Besonders analysirt wurden das Blei- und das Barytsalz; das einzige aber, das Zweifeln unterworfen sein konnte, das Kalksalz, hat er nicht analysirt, und hat das mit seiner Theorie nicht recht wohl harmonirende Verhalten unberücksichtigt gelassen, daß nämlich gewöhnliches phosphor-

Basische
Phosphate u.
Arseniate von
Baryt, Kalk,
Silber und
Blei.

saures Natron (welches sich übrigens durch das eine basische Wasseratom, bei der Fällung mehrerer Metallsalze, wie das basische Salz verhält) beim Eintropfen in eine Lösung von Chlorcalcium ein ganz anderes Kalksalz gibt, als das ist, welches man erhält, wenn man umgekehrt die Chlorcalcium-Lösung in das phosphorsaure Natron eintropft. Das letztere ist das gewöhnliche Knochenerdesalz. Dafs das, welches von dem basischen Natronphosphat gefällt wird, 3 Atome Basis enthält, ist eben sowohl möglich als glaublich; allein Graham hat die Sache ganz ununtersucht gelassen, und hat sich blofs an das arseniksaure Salz gehalten. — In Betreff des Osteophosphats stellt er als möglichen Anlaß zum Zweifel an der von mir gegebenen Zusammensetzung das Resultat meiner Analyse der Ochsenknochen auf, worin zugleich Osteophosphat und kohlensaurer Kalk aufgenommen ist, indem er es für möglich hält, dafs die Kohlensäure im letzteren bei dem Glühen zu einem gewöhnlichen basischen Kalkphosphat hinzugekommen sei. Hierbei habe ich zu erläutern, dafs in meiner Abhandlung über die Analyse der Knochen ausdrücklich angegeben ist, dafs die Kohlensäure durch Auflösung von zerstoßenen, trocknen, noch ungebrannten Knochen, und Wägung des durch das Entweichen der Kohlensäure entstandenen Verlustes bestimmt, das Knochenphosphat durch kautisches Ammoniak gefällt, und ohne allen Zusammenhang mit den übrigen Bestandtheilen der Knochen analysirt wurde. — Graham führt controlirende Versuche mit gebrannten Knochen an, woraus er ungewisse Resultate bekam, die nicht auf meine Versuche anwendbar sind, deren Einzelheiten ihm nicht bekannt geworden zu sein scheinen.

Basisches

Auch mit Kali sollen entsprechende Salze er-

halten werden; Graham hat sie aber nicht näher phosphors. u. untersucht. Das Phosphat wurde durch Schmelzen arsenika. des neutralen Salzes mit kohlensaurem Kali, Auflö- Kali. sen in Wasser und Krystallisiren erhalten. Es ist äußerst leicht löslich, aber nicht zerfließlich. Es krystallisirt in Nadeln.

Graham's Untersuchungen über das zweifach- Zweifach- phosphorsaure Natron haben gezeigt, daß dieses phosphors. Natron. Salz in 5 bestimmt verschiedenen Zuständen erhalten werden kann.

1) In dem gewöhnlichen, welches entsteht, wenn phosphorsaures Natron mit Phosphorsäure übersättigt und krystallisirt wird. Dieses Salz ist $= \text{NaP} + 4\text{H}$. Setzt man es einer Temperatur von $+100^\circ$ aus, so verliert es die Hälfte seines Wassers und nicht im Mindesten mehr. Es besteht nun aus Phosphorsäure, verbunden mit 1 Atom Natron und 2 Atomen Wasser als Basis, es gibt also noch mit Silberauflösung das gelbe basische Salz, in welchem das Silberoxyd sowohl die Natron- als die Wasser-Atome ersetzt *).

2) Wird dieses, im Wasserbade getrocknete Salz bis zu 190° oder etwas darüber, nur nicht bis zu 204° , erhitzt, so verliert es noch 1 Atom Wasser, und die Säure ist darin mit 1 Atom Natron und 1 Atom Wasser, oder zusammen mit 2 Atomen verbunden. Es ist nun Bipyrophosphat, reagirt auf freie Säure, enthält dieselbe Säure, wie

*) Ich habe gefunden, daß mit Hilfe der Wärme das Silberoxydsalz in Phosphorsäure aufgelöst und in farblosen Krystallen angeschossen erhalten werden kann; diese werden von Wasser unter Abscheidung des gelben Salzes zersetzt. Graham wird dieselben als ein Salz mit Silberoxyd und Wasser betrachten, worin 1 oder 2 Atome vom Oxyd durch basisches Wasser verdrängt sind.

Clarke's Pyrophosphat, und gibt mit Metallsalzen dieselben Niederschläge, wie dieses. Es ist in Wasser leichtlöslich, und bekommt durch Kochen damit seine früheren Eigenschaften nicht wieder. Es kann zu einer weissen Salzkruste eingetrocknet und wieder unverändert aufgelöst werden; es ist nicht kry- stallisierbar, und fällt das salpetersaure Silber weifs, pulverförmig, wie das Pyrophosphat, in welches es durch Sättigung mit Natron übergeht.

3) Wird das Salz bis zwischen $+204^{\circ}$ und 250° erhitzt, so verliert es mehr oder weniger von dem letzten Wasseratom, und es ist nun ein Gemenge von zwei Modificationen von Salz, von denen die eine leichtlöslich, und die andere unlöslich oder fast unlöslich ist. Das ungelöste ist das Metaphosphat von Natron. Die Lösung hat nun ihre saure Reaction verloren und ist neutral. Sie gibt aber mit Erd- und Metall-Salzen dieselben Niederschläge, wie das Pyrophosphat.

4) Wird das Salz über $+250^{\circ}$, aber nicht bis zu völlig anfangendem Glühen erhitzt, so hat man die Verbindung derselben Säure mit Natron in der Modification, wobei die ganze Menge des Salzes in Wasser unlöslich oder fast unlöslich ist. Das entsprechende phosphorsaure Kali wird stets in dieser unlöslichen Form erhalten, wie stark es auch erhitzt sein mag.

5) Wird dasselbe Salz bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so wird es in seiner 5ten Modification erhalten, wiewohl es dennoch nichts Anderes als Metaphosphat von Natron ist; aber es ist in Wasser löslich, und kann verdunstet werden, ohne dafs es sich dann ändert, und ohne dafs es kry- stallisirt zu erhalten ist. Die wäfsrige Lösung dieses Salzes in diesem Zustande röthet schwach Lack

muspapier; sie wird aber durch einen geringen Zusatz von Alkali neutralisirt, so dafs, durch Zusatz von $4\frac{1}{3}$ Procent vom Gewicht des geschmolzenen Salzes an kohlensaurem Natron, die Lösung entschieden alkalisch wird; beim Concentriren wird es klebrig, und trocknet zuletzt zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse ein. In Alkohol ist es unlöslich. Es enthält, in völlig trockner Form, 1 Atom Krystallwasser, aber dieses ist nicht basisch. Wird das Salz bis zu $+205^{\circ}$ erhitzt, so wird das Wasser basisch darin, und das Salz enthält nun dieselbe Säure, wie Clarke's Pyrophosphat, d. h. es gibt mit Silbersalzen dieselben Niederschläge, wie dieses, und ist zur anderen Modification übergegangen. Wird das Natron-Metaphosphat mit kaustischem Natron vermischt und damit gekocht, oder dunstet man sie auch nur bei gelinder Wärme zusammen zur Trockne ab, so verändert sich die Modification der Säure darin nicht, und man erhält kein basisches Salz. Trocknet man es aber auf einer stark erhitzten Sandkapelle ein, so wird es, wenn das Alkali hinreichte, in gewöhnliches basisches phosphorsaures Natron verwandelt.

Wird die Phosphorsäure durch Verbrennen des Phosphors bereitet, oder glüht man die gewöhnliche so lange, dafs weniger als 2 Atome Wasser zurückbleiben, so ist nun viel Metaphosphorsäure darin, und ist blofs 1 Atom oder noch weniger übrig, so hat man die reine Säure, welche durch Sättigung mit Basen die Metaphosphate hervorbringt. Diese können auch durch doppelte Zersetzung mit dem Natronsalz erhalten werden. Die unlöslichen Salze werden aus einer verdünnten Auflösung schwierig gefällt. Die Flüssigkeit sieht aus, als wäre sie mit einem sich schwer abscheidenden flüchtigen Oele ge-

Metaphosphate.

menget. Viele von ihnen sind im angesammelten Zustande halbfliuid, terpenthinartig. Graham erklärt die von mir beschriebenen klebrigen Phosphate von Silber und Kalkerde für Metaphosphate. Werden sie lange mit Wasser gekocht, so nehmen sie zuletzt basisches Wasser auf, die Flüssigkeit wird sauer und fällt die Silbersalze mit gelber Farbe. Barytwasser, in eine Lösung von Metaphosphorsäure getropft, fällt sogleich Metaphosphat in Gestalt weißer, in überschüssiger Säure unlöslicher, aber in Natron-Metaphosphat löslicher Flocken. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei $+310^{\circ}$ bildet dieses Salz spröde Massen, die im Glühen Wasser geben und halb schmelzen; nachher ist es in reiner Salpetersäure sehr schwerlöslich (was jedoch auf zu geringer Verdünnung beruht haben kann). Das Kalksalz ist ein farbloser, halb liquider, klebriger, in Wasser unlöslicher Körper. — Fernere Verbindungen dieser höchst interessanten Modification der Phosphorsäure hat Graham nicht untersucht. Es wäre z. B. wichtig gewesen zu wissen, wie sich Kali auf nassem Wege sowohl zu der Säure als zum Natron-Metaphosphat verhalten hätte. Auch das Verhalten des Ammoniaks wäre vielleicht aufklärend gewesen. Indessen halte ich diese Arbeit für eine der wichtigeren, welche im Laufe des Jahres bekannt gemacht worden sind.

**Borsaure
Salze.**

In einer an die Königl. Akademie der Wissenschaften eingereichten, noch ungedruckten Abhandlung habe ich gezeigt, daß die Borsaure eine eigene Klasse von Salzen hat, in denen sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis $= 3:1$ verhält. — Wird eine Lösung von Borax mit kohlensaurem Natron vermischt und gekocht, so wird während des Kochens beständig Kohlensäuregas entbunden.
Dies

Dies beweist also, daß der Borax nicht als die neutrale Verbindung der Borsäure mit Natron betrachtet werden kann. Werden Borax und kohlen-saures Natron zu gleichen Atomgewichten innig mit einander vermischt und erhitzt, so erhält man eine aufgeblähte Masse, die selbst bei Weißglühhitze nicht schmilzt, und welche alles Wasser des Borax und alle Kohlensäure des Natrons verloren hat. Sie ist also NaB . Sie löst sich leicht in Wasser, und kann aus einer concentrirten Auflösung in großen, regelmäßigen Krystallen angeschossen erhalten werden, die 8 Atome Wasser enthalten. Dieses Salz schmeckt kaustisch alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Es schmilzt bei 57° in seinem Krystallwasser, erstarrt aber nicht beim Erkalten, sondern kann mehrere Tage bei 0° erhalten werden, ehe die Krystallisation wieder beginnt, wobei es durchaus erstarrt. Die dabei sich bildenden Krystalle enthalten nur 6 Atome Wasser.

Mit Kali gibt die Borsäure ein entsprechendes Salz, das in Wasser zu leichtlöslich ist, als daß es regelmäßig krystallisirt zu erhalten wäre. Es schmilzt in starker Rothglühhitze. — Die wässrige Auflösung dieser Salze schlägt aus den Auflösungen der Salze anderer Basen borsäure Salze von derselben Sättigungsstufe nieder.

Wöhler *) erhielt das entsprechende Talk-erdesalz auf folgende Art krystallisirt: Eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde wurde mit einer Lösung von Borax vermischt und erhitzt, wodurch ein starker Niederschlag entstand, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder vollständig auflöste. Dieselbe blieb im Winter mehrere Monate lang an

*) Poggend. Annal. XXVIII. 525.

einem Orte stehen, wo die Temperatur öfters bis fast zu 0° sank. Unterdessen schofs ein Salz in, dem Mesotyp ähnlichen, Gruppen feiner, langer, nadelförmiger Krystalle an. Dieses Salz war in kaltem und kochendem Wasser ganz unlöslich. Von Salzsäure wurde es aufgelöst, und von Ammoniak daraus wieder in feinen Krystallnadeln gefällt. Es war $\text{Mg B} + 8\text{H}$.

Aus der Auflösung, woraus sich dieses Salz abgesetzt hatte, krystallisirte nachher ein Doppelsalz in grofsen Krystallen, welche $52\frac{1}{2}$ Procent Krystallwasser, aber keine Schwefelsäure enthielten. Beim Erhitzen trübt sich die Auflösung dieses Salzes und läfst eine weifse, pulverförmige Verbindung fallen, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Weder das Doppelsalz, noch dieser weifse Niederschlag sind analysirt worden. Der letztere schien ein basisches Salz zu sein, welches beim Auswaschen einen grofsen Theil der Borsäure verliert.

**Tellurigsaurer
Salze.**

In den vorhergehenden Jahresberichten habe ich einige der Resultate angeführt, die ich bei meinen Untersuchungen über das Tellur erhalten habe, deren erste Abtheilung, enthaltend die Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff und seine Salze, in den Kongl. Vetenskaps-Academiens Handlingar för 1833, p. 227., enthalten ist. Aus dem Inhalt dieser Abhandlung habe ich noch in der Kürze und im Allgemeinen der Salze des Tellurs zu erwähnen.

Die *tellurigsaurer Salze* mit den Alkalien sind in Wasser löslich, die mit den alkalischen Erden höchst schwer löslich, so dafs sie gefällt, beim Auswaschen aber aufgelöst werden; die mit den eigentlichen Erden und Metalloxyden sind unlöslich. Mit den Alkalien und den alkalischen Erden gibt die

tellurige Säure Salze in drei Sättigungsgraden: neutrale, zweifach- und vierfach-tellurigsäure Salze. Die neutralen, aus 1 Atom Basis und 1 Atom Säure, erhält man am besten durch Zusammenschmelzen abgewogener Quantitäten der Säure und des kohlen-säuren Alkali's. Im Glühen wird die Kohlen-säure ausgetrieben, das Salz schmilzt und schießt gewöhnlich beim Erstarren in sehr regelmäßigen Krystallen an. In Wasser ist es leicht löslich, es schmeckt kaustisch alkalisch, und zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, indem sich kohlen-säures und saures tellurigsäures Alkali bildet. Bei Abhaltung der Kohlensäure können sie während oder nach dem Abdampfen krystallisirt erhalten werden. Die zweifach-tellurigsäuren Alkalien können nur auf trockenem Wege erhalten werden; auch sie krystallisiren beim Erkalten. Von kaltem Wasser werden sie, unter Abscheidung von telluriger Säure, zersetzt; von kochendem Wasser aber werden sie unzersetzt aufgelöst, aus welcher Auflösung beim Erkalten, mehrentheils in schuppigen Krystallen, ein vierfach-tellurigsäures Salz mit Krystallwasser anschießt. Dieses Salz ist dann weder in kaltem noch warmem Wasser löslich. Ersteres zieht neutrales Salz aus, unter Abscheidung von telluriger Säure, welche die Form der Schuppen behält, und letzteres löst zweifach-tellurigsäures Salz auf, mit Hinterlassung einer fein zertheilten tellurigen Säure, die in die "Modification übergegangen ist, und aus der erkaltenden Auflösung schießt wieder eine Portion vierfach-tellurigsäures Salz an. Dieses hat ferner die Eigenschaft, sich beim Erhitzen unter Verlust von Wasser wie Borax aufzublähen, leicht zu schmelzen und nach dem Schmelzen ein wasser-klares Glas zu bilden, welches von Wasser wie

das krystallisirte Salz zersetzt wird. Das Angeführte gilt für die Salze der Alkalien. In Betreff der speciellen Charactere der übrigen Salze verweise ich auf die Abhandlung.

Die *tellursauren Salze* haben dieselben Sättigungsgrade wie die tellurisauren. Im Glühen werden sie zersetzt und geben Sauerstoffgas. Neutrales *tellursaures Kali* ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich, schmeckt kaustisch alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an, und ist krystallisirbar. Das zweifach-tellursaurer Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter löslich in kochendem, woraus es beim Erkalten erdig niederfällt. Das vierfach-tellursaurer ist noch schwerer löslich und schlägt sich beim Erkalten der Lösung nieder. Beim Verdunsten derselben im Wasserbade bildet sich eine Portion weisses, pulveriges, schweres Salz, welches sowohl in kaltem als kochendem Wasser durchaus unlöslich ist; von Säuren wird es aber noch aufgelöst. Wird es bis zu ungefähr $+200^{\circ}$ erhitzt, so verliert es sein gebundenes Wasser, wird dunkel rothgelb, und nach dem Erkalten citronengelb. Auf nassem Wege ist es in allen Lösungsmitteln unlöslich. Es enthält die Tellursäure. Dasselbe Salz entsteht beim Erhitzen der tellurigen Säure mit Salpeter, bis zu einer noch nicht zum Glühen reichenden Temperatur, in welcher man die Masse so lange erhält, als sich noch Stickoxydgas entwickelt. *Tellursaures Natron*. Das neutrale ist in Wasser äusserst schwerlöslich. Das zwei- und vierfach-saurer sind leicht löslich und trocknen zu gesprungenen, gummiähnlichen Massen ein. Gibt, wie das Kalisalz, ein in Wasser unlösliches weisses und gelbes vierfach-tellursaures Salz. Das *tellursaurer Lithion* ist in Wasser leicht löslich. Die beiden

sauren Salze sind gummiähnlich. Gibt, wie die vorbergehenden, ein weißes und ein gelbes unlösliches Salz. *Tellursaures Ammoniak* kann in denselben Sättigungsgraden erhalten werden wie jene, wenn eine concentrirte Salmiaklösung mit einem der vorbergehenden Salze von dem verlangten Sättigungsgrad gefällt, und der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird; in Wasser sind sie löslich, werden aber durch Abdampfen alle in vierfach-tellursaures Salz verwandelt, welches in Gestalt eines durchsichtigen Gummi's zurückbleibt. Es hat nicht die gelbe Modification. — Die Salze mit den alkalischen Erden bekommt man in denselben Sättigungsgraden, sie sind aber fast unlöslich, und die sauren werden beim Auswaschen in der Art zersetzt, daß eine saurere Auflösung durch das Filtrum geht. Sie werden nicht in der gelben Modification erhalten. Tellursäure Metalloxyde und eigentliche Erden sind unlöslich. Sie geben basische Salze. Das *tellursäure Silberoxyd* ist das merkwürdigste darunter. Die sauren Silberoxydsalze sind hellgelb, das neutrale ist braungelb. Es wird von Wasser zersetzt, welches eine Auflösung von vierfach-tellursauerm Silberoxyd in Tellursäure bildet, bis ein basisches Salz zurückbleibt, welches dunkelbraun und $= \text{Ag}^3 \text{Te}^2$ ist. Wird tellursaures Silberoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst und die farblose Lösung verdunstet, so schlägt sich ein schwarzbraunes basisches Salz nieder, welches $\text{Ag}^3 \text{Te}$ ist. — Die Salze, worin das Tellur Basis ist, werde ich bei den Metallsalzen anführen.

Vee *) hat folgende wohlfeile Bereitungs- Chlorsaures
Kali.
methode des chlorsauren Kali's angegeben: Man be-

*) Journ. de Pharm. XIX, 270.

Eintrocknen mit Kohlenpulver vermischt, und die trockene Masse zur Wegbrennung der Kohle calcinirt, wobei sich das Natron mit Kohlensäure verbindet. Das kohlensaure Natron wird alsdann aufgelöst und krystallisirt. Das gewonnene Schwefelkupfer wird zu schwefelsaurem Kupferoxyd geröstet, dieses ausgelaugt, das Kupfer auf Eisen niedergeschlagen (wobei der reinste Eisenvitriol als Nebenproduct gewonnen wird), und das gefällte Kupfer im Calcinirofen wieder zu Oxyd oxydirt.

Phosphorsaurer Baryt.

Bischof *) hat eine ausführliche Untersuchung über die Löslichkeit des phosphorsauren Baryts in Säuren angestellt. Er fand, daß er in dem Zustand, in welchem er erhalten wird, wenn man phosphorsaures Natron in Chlorbarium tropft, ohne dieses auszufällen, sich in dem 20500fachen Gewicht Wassers auflöst; daß starke Salpetersäure Phosphorsäure daraus auszieht und salpetersauren Baryt ungelöst läßt; daß Salpetersäure von 1,27 spec. Gewicht, mit dem 10fachen Gewicht Wassers verdünnt, ihr halbes Gewicht phosphorsauren Baryt auflöst, und daß im Allgemeinen, je verdünnter die Säure, um so größer die Menge von phosphorsau-rem Baryt ist, die relativ zum Gewicht der Säure vor der Verdünnung aufgelöst wird. Essigsäure von 1,032 spec. Gewicht löst sehr wenig von diesem

Phosphorsaurer Kalk.

Salz auf, $\frac{1}{367}$ bis $\frac{1}{403}$ ihres Gewichts. Mit phosphorsau-rem Kalk (aus den Knochen) war das Verhalten anders; das Lösungsvermögen der Säure vermehrte sich bis zu einem gewissen Grad durch Verdünnung, und nahm dann bei weiterer Verdünnung ab. 100 Th. Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht lösten 36,8 Th. phosphorsauren Kalk auf. Mit dem

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 39.

20,34fachen Gewicht Wassers verdünnt, löste sie 45,59 Th. auf; mit 30,64 Th. Wasser, 56,94; mit 36 Th. Wasser 46,37; mit 128 Th. Wasser 32 Th. vom Kalksalz.

Emmet *) hat beobachtet, daß feingeriebener ^{Schwefelsaurer Kalk.} ungebrannter Gyps, wenn man ihn mit der Lösung eines Kalisalzes, z. B. schwefelsaurem, kohlensaurem, weinsaurem Kali, oder selbst auch weinsaurem Kalinatron und kaustischem Kali, anrührt, wie mit Wasser angemachter Gyps erhärtet, so daß die Masse zu gleichen Zwecken anwendbar ist. Die Menge von Salz, welche die größte Härte gibt, wurde nicht bestimmt; es scheint darauf nicht so genau anzukommen, denn wird die erhärtete Masse zerstoßen und mit einer neuen Portion Salzlösung angertührt, so erhärtet sie von Neuem. Schwefelsaures und kohlensaures Kali, in hinreichend verdünnter Auflösung, scheinen sich am besten dazu zu eignen, und erfordern eine gewisse Zeit, ehe sie die Erhärtung bewirken. Weinsaures Kali - Natron bewirkt augenblicklich Erhärtung. Wie sich die erhärtete Masse zu Wasser verhalte, ist nicht angegeben. Salpeter und Chlorkalium veranlassen die Erhärtung des Gypses nicht, eben so wenig die Natronsalze. Ammoniaksalze wurden nicht versucht **).

Fuchs ***) hat gefunden, daß reine, aus Is- ^{Kohlensaurer Kalk.} ländischem Doppelspath gewonnene, wasserfreie kau-

*) Edinb. N. Phil. Journ. XV. 69.

**) Diese Erscheinung hängt ohne Zweifel mit einer gegenseitigen Zersetzung des Gypses und des anderen Salzes zusammen, in der Art, daß, wo sie statt findet, ein unlösliches Kalksalz, vielleicht auch mitunter, mit einem Theil unzersetzten Gyps, ein unlösliches oder schwerlösliches schwefelsaures Doppelsalz gebildet wird. W.

***) Poggend. Annal. XXVII. 663.

stische Kalkerde, wenn man sie so lange der Luft aussetzt, bis sie nicht mehr an Gewicht zunimmt, sich nicht in gewöhnlichen kohlensauren Kalk, sondern in ein wasserhaltiges basisches Salz verwandelt, welches 63,8 Kalkerde, 24,0 Kohlensäure und 12,2 Wasser enthält, also $= \text{Ca}^2 \text{C} + \text{H}$ oder $\text{Ca} \text{C} + \text{CaH}$, eine bis jetzt nicht bekannte Verbindung ausmacht. Auch gibt er an, daß wenn man kohlensauren Kalk in mäßiger Glühhitze brennt, oder wenn man kautischen Kalk gelinde zwischen Kohlen glüht, ein basisches Salz $= \text{Ca}^2 \text{C}$ erhalten wird.

Kieselsaurer
Kalk.

Fuchs *) hat ferner die Natur verschiedener Mörtelarten untersucht, und hat gezeigt, daß ihre Erhärtung auf der Bildung von Kalk- und zuweilen auch Thonerde-Silicaten beruht, die Wasser binden und zu steinigen Massen erhärten, während sich das überschüssige Kalkhydrat allmählig mit Kohlensäure vereinigt, so daß der erhärtete Mörtel als ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und einem Zeolith zu betrachten ist. Opal, Bimsstein, Obsidian und Pechstein geben, ohne andere vorhergegangene Präparation als Pulverisirung, mit Kalkhydrat ein gutes Cement; allein Quarz und Sand geben nur auf der Oberfläche eines jeden Korns ein wasserhaltiges Silicat, das zwar die Masse verbindet, aber doch nicht so schnell recht fest wird. Je feiner die Zertheilung des Quarzes dabei ist, um so fester wird die Masse. Wird der Quarz, mit $\frac{1}{4}$ Kalk gemengt, gut gebrannt, so daß die Masse zusammensintert, diese alsdann gepulvert und mit $\frac{1}{4}$ Kalk gemengt, so erhält man einen hydraulischen Mörtel, der so erhärtet, daß man ihn nachher poliren kann. Feldspath erhärtet langsam, erst nach

*) Poggend. Annal. XXVII. 591.

5 Monaten, mit Kalk; aber mit ein wenig Kalk gebrannt, zeigt er sich viel wirksamer. Aus diesem Mörtel zieht Wasser 10 Procent Kali aus. Gewöhnlicher Töpferthon, der in ungebranntem Zustand ganz untauglich ist, gibt in gebranntem, besonders wenn er nicht sehr eisenhaltig ist, mit Kalk ein ganz vortrefflich erhärtendes Cement. Auch hierbei wird Kali abgeschieden (vgl. vorigen Jahresbericht, p. 166.). Da Fuchs fand, daß der Speckstein nach dem Glühen die Kalkerde nicht zu binden vermochte, und daraus auf eine ausgezeichnet große Verwandtschaft der Talkerde zur Kieselsäure schloß, so versuchte er gebrannten Dolomit, statt des gewöhnlichen gebrannten Kalks, zu Cement anzuwenden, und fand, daß er letzteren sowohl in Betreff der Bereitung des gewöhnlichen, als auch des hydraulischen Mörtels übertrifft. Selbst aus gebranntem Thonmergel bekam er einen guten hydraulischen Mörtel.

Fritsche*) hat zwei ganz merkwürdige, leicht zu erhaltende Doppelsalze entdeckt und beschrieben, welche das Chlorcalcium, einerseits mit oxalsaurem, andererseits mit essigsaurem Kalk bildet. Löst man mit Hilfe von Wärme in mäßig concentrirter Salzsäure oxalsaurer Kalk bis zur völligen Sättigung auf, so schießen beim Erkalten Krystalle an, die man zwischen mehrere Male erneuertem Löschpapier trocken und von überschüssiger Säure befreit erhält. Dieses Salz besteht, nach Fritsche's Analyse, aus $\text{CaCl} + \text{CaC} + 7\text{H}$. Von Wasser wird es zersetzt, indem dasselbe Chlorcalcium auszieht und oxalsaurer Kalk abscheidet. Beim Erhitzen bis zu $+100^\circ$ verliert es 5 Atome Wasser, wobei die Krystalle

Oxalsaurer u.
essigsaurer
Kalk mit
Chlorcalcium.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 121.

undurchsichtig werden, ohne zu zerfallen. Erst bei $+200^{\circ}$ fangen die übrigen beiden Atome an wegzugehen; bei $+250^{\circ}$ geschieht dies vollständig. Das zurückbleibende Salz nimmt wohl in der Luft an Gewicht zu, zerfließt aber nicht und zerfällt nicht, zum Beweis, daß es auch in wasserfreiem Zustande seine Natur als Doppelsalz beibehält.

Die Verbindung von Chlorcalcium und essigsaurem Kalk erhält man, wenn man gleiche Proportionen beider Salze zusammen in Wasser auflöst und die Lösung verdunstet, wobei das Doppelsalz in großen Krystallen anschießt. Es besteht aus $\text{CaCl} + \text{Ca}\bar{\text{A}} + 10\text{H}$. Es ist in der Luft unveränderlich, verliert bei $+100^{\circ}$ all sein Wasser, und ist leicht auflöslich.

Doppelsalz
von kohlen-
saurem Zink-
oxyd.

Wöhler *) hat beobachtet, daß sich blankes Zink in einer heißen Auflösung von neutralem kohlen-sauren Natron unter Wasserstoffgas-Entwicklung auflöst, und daß die Flüssigkeit, wenn man sie mehrere Stunden lang mit Zink hat kochen lassen, nach einigen Tagen kleine, sehr glänzende, octaëdrische und tetraëdrische Krystalle absetzt, welche eine in Wasser vollkommen unlösliche Verbindung von kohlen-saurem Natron mit kohlen-saurem Zinkoxyd sind. Glüht man dieses Salz, so zieht Wasser nachher das kohlen-saure Natron aus, und es bleibt Zinkoxyd zurück. Aus einer Lösung von Zinkoxyd in kaustischem Natron setzten sich, während das Alkali Kohlensäure aus der Luft anzog, ebenfalls kleine, glänzende, in Wasser unlösliche Krystalle ab; aber diese waren die Verbindung von kohlen-saurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat. Aus einer mit kohlen-saurem Ammoniak versetzten Auflösung von Chlorzink in kau-

*) Poggend. Annal. XXVIII. 615.

stischem Ammoniak setzen sich, wenn sie zum freiwilligen Verdunsten hingestellt wird, schöne, sternförmig gruppirte Krystalle ab, welche in Wasser unlöslich sind, und aus kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurem Zinkoxyd bestehen. An der Luft verwittern sie unter Verlust von Ammoniak; was zuletzt übrig bleibt, ist ein Doppelsalz mit geringerem Ammoniakgehalt.

Duflos *) hat über die Bereitung und Zusammensetzung des basischen salpetersauren Wismuthoxyds (Magisterium Bismuthi) Untersuchungen angestellt. Nach ihm besteht die beste Bereitungsverfahren dieses Salzes darin, daß man das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd krystallisiren läßt, und dieses dann mit seinem 24fachen Gewicht kochenden Wassers zersetzt, wobei 100 Th. Krystalle 45,5 Th. basisches Salz geben. Unter 16 Th. Wassers bekommt man nicht ganz 45 Th. Größere Mengen Wassers können ebenfalls, wenn auch nur unbedeutend, die Ausbeute verringern; aber 128 Th. Wasser gaben noch 45 Th. basisches Salz. Geschieht die Zersetzung mit 8 bis 10 Th. kalten Wassers, und wird die Flüssigkeit dann erhitzt, so schlägt sich eine Portion des basischen Salzes in glänzenden Schuppen nieder. Auch das mit 24 Th. Wasser erhaltene Salz besteht, unter dem Microscop betrachtet, aus weißen Krystallschuppen; es ist leicht und locker, ungefähr wie Magnesia. Nach der Analyse von Duflos besteht es aus 80,0 Wismuthoxyd, 13,58 Salpetersäure und 6,42 Wasser, $= \text{Bi}^* \text{N} + 3\text{H}$ oder $\text{BiN} + 3\text{BiH}$. In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, und von kochendem wird es allmählig zersetzt. Ich erinnere hierbei, daß Phillips die Zu-

Salpetersau-
res Wis-
muthoxyd,
basisches.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 191.

sammensetzung dieses Salzes = $\text{Bi}^{\text{III}}\text{N}^{\text{III}}$, ohne Wasser, gefunden hat (Jahresb. 1832, p. 187.). Es war durch Fällung mit Wasser aus der sauren Wis-muthauflösung bereitet. Es kann hierbei die Frage entstehen, ob die von Duflos vorgeschlagene Bereitungsmethode ein anderes als das gewöhnlich angewandte liefere? Die Flüssigkeit, woraus das basische Salz abgeschieden war, enthielt, nach Duflos, $\text{Bi}^{\text{III}}\text{N}^{\text{III}}$, eine Verbindung, die nicht in fester Form zu erhalten ist.

Quecksilber-
Chlorid u.
Jodid.

Mitscherlich *) hat gezeigt, daß sowohl das Jodid als das Chlorid vom Quecksilber isomorph sind. Letzteres schießt aus seiner kochendheiß gesättigten Lösung in Wasser anders als bei der Sublimation an. Aus einer freiwillig verdunstenden Lösung in Alkohol erhält man regelmäßige Krystalle, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. Die Grundform des sublimirten ist ein rectanguläres Octaëder, welches jedoch von ersterem ableitbar ist.

Eben so kann das Jodid auf nassem und auf trockenem Wege in zwei ungleichen Formen erhalten werden. Auf nassem Wege erhält man es krystallisirt, wenn man eine mäßig concentrirte Lösung von Jodkalium mit Quecksilberjodid bis zur völligen Sättigung kocht und dann langsam erkalten läßt. Das Jodid schießt in rothen quadratischen Tafeln an, die durch Abstumpfung der Endspitzen eines Quadratoctaëders entstanden sind. Die sublimirten Krystalle sind bekanntlich blaßgelb, und ihre Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma. Ihre bekannte Farbenveränderung, die oft in Folge der bloßen Ab-

*) Poggend. Annal. XXVII. 116.

kühlung eintritt, beruht auf einer inneren Umsetzung von der letzteren Krystallform in die erstere.

Magnus und Ammermüller *) haben zwei Ueberjodsaures Silberoxyd. Arten von überjodsaurem Silberoxyd beschrieben. Wird das basische, überjodsaure Natron in Salpetersäure aufgelöst, und diese Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so erhält man einen hell grünlichgelben Niederschlag von basischem überjodsaurem Silberoxyd. Wird dieser wieder bis zur Sättigung in warmer verdünnter Salpetersäure aufgelöst und erkalten gelassen, so krystallisirt das Salz daraus in hellgelben, glänzenden Krystallen, die aus $\text{Ag}^2\text{I} + 3\text{H}$ bestehen. Erhitzt man diese Krystalle in Wasser, so löst dieses nichts davon auf, das Salz wird aber dunkelbraun, fast schwarz, und gibt dann ein schönes, rothes Pulver. Es hat hierbei 2 Atome Wasser verloren, sich aber im Uebrigen nicht verändert. Wird die Auflösung des basischen Salzes in Salpetersäure im Wasserbade abgedampft, so daß die Lösung während des Verdunstens krystallisirt, so erhält man das neutrale überjodsaure Silberoxyd in orangefarbenen Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten. Mit warmem Wasser behandelt, wird es in freie Säure und in das rothbräune basische Salz zerlegt.

Döbereiner **) hat gezeigt, daß sich das Platin- Salpetersaures Platin- oxyd. oxyd - Natron in Salpetersäure vollkommen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit auflöst. Wie sich dieses Doppelsalz beim Abdampfen verhält, hat er nicht untersucht. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt darin einen gelben Niederschlag, der ein schwerlös-

*) Poggend. Annal. XXVIII. 516.

**) A. a. O. pag. 182.

liches, neutrales oder basisches Doppelsalz von Platinoxyd und Silberoxyd zu sein scheint.

Oxalsaures
Platinoxydul.

Wird Platinoxyd-Natron mit aufgelöster Oxalsäure digerirt, so entwickelt sich Kohlensäure, und die Flüssigkeit bekommt eine dunkle Farbe. Beim Erkalten wird sie zuerst grün, dann prächtig dunkelblau, und darauf setzen sich bald kleine, nadel-förmige Krystalle von dunkel kupferrother Farbe und starkem Metallglanz ab. Döbereiner gibt an, daß diese Krystalle oxalsaures Platinoxydul, PtCl_2 , seien. Beim Erhitzen zersetzen sie sich mit Geräusch, geben Platin, Wasser und Kohlensäure. Die Mutterlauge ist blau, wird durch Verdünnung gelb, und beim Concentriren wieder blau, bis dunkelblau.

Antimon-
superchlorid.

Mitscherlich *) hat gezeigt, daß die Superchloride des Antimons große Neigung haben, bei der Destillation zersetzt zu werden. Schon bei $+25^\circ$ kocht die gesättigte Verbindung und gibt bloß Chlorgas; erst bei $+140^\circ$ geht die Flüssigkeit über. Die Temperatur in der Retorte steigt bis zu $+200^\circ$, wo dann bloß Chlorid zurückbleibt. Das Antimon scheint darin mit dem Schwefel Aehnlichkeit zu haben, daß seine höchste Chlorstufe nicht ohne Zersetzung eine höhere Temperatur verträgt.

Pulvis
Algarothi.

Nach einer Analyse von Duflos **) besteht das Algarothpulver aus $\text{SbCl}_3 + 5\text{Sb}$. Ich habe Ursache zu vermuthen, daß dieses Präparat niemals zweimal hinter einander von gleicher Beschaffenheit erhalten wird, und daß dies von der angewandten Wassermenge abhängt. Duflos hatte sein Präparat mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwas-

ser

*) Poggend. Annal. XXIX. 227.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 268.

ser keine Salzsäure mehr aufnahm. Es verdiente untersucht zu werden, wie das krystallinische basische Salz zusammengesetzt ist, welches aus einem mit kochendem Wasser vermischten Chlorantimon sich abscheidet.

Ich habe die Verbindungen des Tellurs mit Salzbildern, so wie auch die Salze, worin die tellurige Säure als Basis betrachtet werden kann, die sogenannten Telluroxydsalze, untersucht*). Das Tellur hat dieselbe Eigenschaft, wie Selen und Schwefel, sich mit den Salzbildern nach solchen Verhältnissen zu verbinden, dafs es fast aussieht, als wäre es nicht den Gesetzen der bestimmten Proportionen unterworfen. Das Tellur kann sich im Schmelzen nach allen Verhältnissen mit Salzbildern verbinden, und ist das Metall in gröfserem Ueberschufs vorhanden, so behält es sein gewöhnliches Aussehen, seinen Metallglanz, seinen krystallinischen Bruch etc. Es kann dann eine Zeit lang in vollem Glühen erhalten werden, ohne den damit verbundenen Salzbilder zu verlieren, und die einzige Art, wodurch sich dieser verrieth, ist, dafs es feuchtes Lackmuspapier entweder sogleich, oder doch nach einiger Zeit röthet. Das Tellur kann sogar mit Haloïdsalzen zusammenschmolzen werden; so giebt es z. B. mit Chlorsilber einen zähen, harten, silberweissen Regulus, der im Bruch krystallinisch ist. Diese Eigenschaften zeigen hinreichend, dafs es nur die Aehnlichkeit im Aussehen ist, wodurch das Tellur mit den anderen eigentlich so genannten Metallen Aehnlichkeit hat.

Chlortellur. Ich habe das Tellur nicht mit mehr Chlor, als der tellurigen Säure entspricht, verbinden können. Diese Verbindung ist ein farbloser,

Tellur-
Haloïdsalze.

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1833. p. 227.

krystallinischer Körper, der leicht schmilzt, dabei gelb und bei höherer Temperatur dunkelroth wird, in's Sieden geräth und destillirbar ist. Zu Wasser verhält er sich ganz wie das Antimonchlorid, gibt aber mit Wasser keine krystallisirte Verbindung, sondern zerfließt zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die zuletzt so viel Wasser aufnimmt, daß sie unklar wird und sich in ein basisches Salz verwandelt. — Bekanntlich hat H. Rose ein Tellurchlorür entdeckt, welches TeCl ist. Dieses entsteht, wenn man ein Atomgewicht Chlorid mit 1 At. gepulverten Metall vermischt und zusammenschmilzt. Beide Chlorverbindungen können nach allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Beide können mit anderen Chlorüren zu Doppelsalzen verbunden werden. Die des Chlorids sind gelb, die des Chlorürs schwarz, und geben ein grünes Pulver. Beide Arten werden von Wasser zersetzt.

Bromtellur. Tellurpulver kann in liquidem Brom aufgelöst werden. Die Masse erhitzt sich dabei, und muß daher abgekühlt werden. Der Ueberschuß von Brom kann im Wasserbade abdestillirt werden. Das zurückbleibende Tellurbromid ist dunkelgelb, schmelzbar, nach dem Erstarren krystallinisch. Bei langsamer Sublimation bildet es Krystallnadeln, bei rascher ein gelbes Pulver; wird an der Luft langsam feucht; ist ohne Zersetzung in einer geringeren Menge Wassers löslich. Die Lösung ist dunkelgelb, und gibt, beim Verdunsten über Schwefelsäure, rothgelbe Krystalle von wasserhaltigem Tellurbromid, welche zuletzt zu einem gelben Pulver verwittern. An der Luft zerfließen sie sehr rasch. Von mehr Wasser werden sie zersetzt, und geben, je nach dem Grade der Verdünnung, krystallinisches und gelbliches basisches Salz oder tel-

lurige Säure. Mit alkalischen Chlortüren entstehen zinnoberrothe Doppelsalze. Es gibt ein schwarzes Tellurbromür, von dem Alles, was vom Chlortür gesagt wurde, gilt. Es ist nach allen Verhältnissen in geschmolzenem Tellur löslich.

Jodtellur. Das Jodid entsteht durch Behandlung der tellurigen Säure mit Jodwasserstoffsäure. Es ist ein schwarzes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches bei der Destillation zersetzt wird. Von kochendem Wasser wird es mit Abscheidung eines gelbbraunen basischen Salzes und Bildung einer gelbbraunen Lösung zersetzt, welche sehr wenig Jodid in Jodwasserstoffsäure aufgelöst enthält. Beim Verdunsten in der Wärme verflüchtigt sich allmählig Jod, und zuletzt bleibt das Jodid als schwarzes Pulver zurück. Im luftleeren Raum verdunstet, bilden sich stahlgraue, metallglänzende Krystalle, eine Verbindung von Tellurjodid mit Jodwasserstoffsäure. Das Jodid gibt stahlgraue, metallglänzende Doppelsalze. — Durch Erhitzen von Tellur mit überschüssigem Jod erhält man das Tellurjodür. Zuerst geht Jod weg, welches wenig Tellur enthält, dann setzt sich, zunächst an den unsublimirten Theil, das schwarze, nicht krystallinische Tellurjodür ab. Es ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich; von Ammoniak und Salzsäure aber wird es unter Abscheidung von Tellur zersetzt.

Fluortellur ist farblos und äusserst zerfließlich. Mit Wasser gibt es eine basische krystallisirende Verbindung.

Die tellurige Säure gibt mit den Säuren Salze. Telluroxyd-
Salze.
Die mit den Mineralsäuren werden von Wasser zersetzt, welches basische Salze abscheidet. Mit Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure bildet es krystallisirende Salze, welche beim Wiederauflösen in

Wasser nicht zersetzt werden. Mit zweifach-weinsaurem Kali bildet sie ein, zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknendes, in kochendem Wasser wieder lösliches Salz, welches von kaltem Wasser unter Abscheidung von telluriger Säure zersetzt wird. Mit Essigsäure verbindet sie sich nicht.

Der Tellursäure fehlt gänzlich die Eigenschaft, sich mit anderen Säuren in der Art, wie z. B. die Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadinsäure, zu verbinden.

*Chemische
Analyse.
Quantitative
Scheidung
des Jods von
Chlor und
Brom.*

Fuchs *) hat folgende Methode angegeben, um Jod quantitativ von Chlor und Brom zu scheiden. Man löst Chlorsilber in einem solchen Ueberschuß von kaustischem Ammoniak, daß es beim Verdünnen nicht niedergeschlagen wird. Diese Auflösung tropft man in die Auflösung, welche die Chlor-, Jod- und Brom-Verbindungen enthält, und welche zuvor mit etwas kaustischem Ammoniak versetzt sein muß und keine dadurch fällbare Basen enthalten darf. Hierdurch wird nur Jodsilber gefällt. Will man dann eine Controle haben, so schlägt man das in der Flüssigkeit zurückbleibende Chlorsilber nieder, wenn die Quantität des angewandten bekannt ist, und wägt, wo man dann, sobald alles Silber ausgefällt ist, findet, ob das Gewicht des Jodsilbers der Quantität Silber entspricht, die darin enthalten sein muß.

Chlorometrie.

Penot **) hat eine neue Methode vorgeschlagen, in den chlorigsäuren Salzen den Gehalt an chloriger Säure zu bestimmen. Sie besteht in der Anwendung einer dosirten Quantität von in Wasser aufgelöstem Schwefelbarium, welches man zu der Auflösung einer bestimmten Quantität des chlo-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 278.

**) Journ. de Ch. med. IX. 679.

rigsauren Salzes setzt, bis die Flüssigkeit ein eingetauchtes, mit Bleiauflösung bestrichenen Papier zu schwärzen anfängt.

Der kürzlich verstorbene Tünnermann *) hat eine Methode angegeben, die Menge von freiem Ammoniak in Wasser, z. B. in dem von einem Ammoniaksalz und kaustischem Kali erhaltenen Destillat, zu bestimmen. Sie besteht darin, daß man mit dieser Flüssigkeit eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd fällt, nachdem man zu dieser bereits so viel Ammoniak gemischt hatte, daß der Niederschlag beständig zu werden anfing. Nach dem Filtriren wird diese Flüssigkeit mit dem ammoniakhaltigen Liquidum vermischt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Bei Berechnung des Ammoniakgehalts wird davon ausgegangen, daß das Ammoniak dem Bleisalz $\frac{2}{3}$ der Salpetersäure entzieht und daß $Pb^2 N$ zurückbleibt. — Tünnermann hat hierüber Versuche angestellt, die, nach seiner Meinung, auf das Entschiedenste die Sicherheit dieser Methode beweisen. Um aber einen Begriff von ihrer Zuverlässigkeit zu bekommen, wäre zu erinnern, daß, wenn salpetersaures Bleioxyd mit einer so geringen Menge kaustischen Ammoniaks vermischt wird, daß nicht der ganze Gehalt des neutralen Salzes zersetzt wird, ein basisches Salz niederfällt, welches aus $Pb^2 N$, ohne Wasser, besteht, und welches in reinem Wasser ziemlich löslich ist, so daß es sich beim Auswaschen sehr vermindert. Das Salz aber, aus welchem, nach Tünnermann's Meinung, der Niederschlag bestehen sollte, entsteht nur, wenn ein Ueberschuß von Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten

Quantitative
Bestimmung
des Ammo-
niaks.

*) Trommsdorff's Journ. XXVI. 1, 44.

ist. Zwar hat er seinen Niederschlag in sofern untersucht, als er den Bleigehalt darin bestimmte, und da derselbe, wenn auch ganz gewiss nicht richtig, doch annähernd mit dem stimmte, wie er nach der richtigen Beschaffenheit des Salzes sein sollte; so nahm er kein Bedenken zu erklären, daß ich mich im Wassergehalt des von mir analysirten $Pb^2 N + 3H$ geirrt habe, und daß dessen Wassergehalt doppelt so groß sein müsse. Da er also einen in Wasser löslichen Niederschlag wog, der nicht ohne großen Verlust ausgewaschen werden kann, und der $\frac{1}{2}$ Salpetersäure mehr enthält, als er darin annahm, welche Fehler in derselben Art auf das Resultat wirken, beide nämlich auf die Verminderung der Ammoniak-Quantität im Resultat, so bekam er dennoch eine Quantität Ammoniak, die mit der Rechnung stimmte. — Vielleicht wäre Tünnermann's Methode bei Anwendung einer Lösung von Chlorblei brauchbar; aber die Zusammensetzung des basischen Chlorblei's, das niederschlägt, wenn die Auflösung noch Chlorblei im Ueberschuß enthält, ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt. Im Uebrigen würde ein geringer Kohlensäuregehalt im Ammoniak einen großen Fehler im Resultat geben.

Abscheidung
der Phosphorsäure
aus Auflösungen
von phosphors.
Eisen u. phosphors.
Thonerde.

Otto *) hat ein einfaches Verfahren angegeben, um aus Auflösungen von phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde die Phosphorsäure abzuscheiden. Man versetzt die Auflösung mit Weinsäure, so daß sie nicht von Ammoniak gefällt wird, macht sie mit Ammoniak hinreichend alkalisch, und schlägt mit einer Lösung von Chlormagnesium die Phosphorsäure als basisches Doppelsalz nieder. Enthält die Flüssigkeit nur sehr

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 148.

wenig Phosphorsäure, ~~so~~ zeigt sich der Niederschlag erst nach einigen Augenblicken. Enthält die Auflösung Kalkerde, so wird diese schon vorher vom Ammoniak als phosphorsaures Salz niedergeschlagen. Diese Methode löst also auch noch ein anderes schwieriges Problem, nämlich in einem Gemische von vielem phosphorsauren Eisenoxyd und sehr wenig phosphorsauren Kalk, den letzteren zu entdecken und abzuscheiden. Ich habe diese Methode versucht. Kleinere Mengen Phosphorsäure werden davon gar nicht angegeben, was auch zu erwarten war, da das Talk-Ammoniaksalz nur in einer Flüssigkeit, die phosphorsaures Alkali enthält, völlig unlöslich ist.

Scheidung
von phosphors.
Kalk
u. phosphors.
Eisen.

Der Ordnung wegen erinnere ich hier nochmals an die von Berthier, pag. 127, beschriebene Methode, den Kohlenstoffgehalt im Roheisen und Stahl zu bestimmen.

Trennung des
Kohlenstoffs
vom Eisen.

Im Jahresb. 1833, p. 164., führte ich die Methode von Fuchs an, mittelst kohlsauren Kalks Eisenoxyd und Eisenoxydul von einander zu trennen; diese Methode wurde nachher von v. Kobell zu Analysen von Eisenoxyd-Oxydul und Granaten angewandt, und damit Resultate erhalten, die mit denen Anderer, so wie mit der Zusammensetzung, auf welche ihre Krystallform hindeutete, nicht in Uebereinstimmung waren. Derselbe Chemiker *) hat nun gezeigt, auf welche Weise er sich durch die Unsicherheit der Methode geirrt haben konnte, indem er nämlich gefunden habe, daß wenn eine, Oxyd und Oxydul enthaltende Auflösung mit kohlsaurem Kalk gekocht werde, sich im Niederschlag Eisenoxyd - Oxydul bilde, welches sich dann mit

Eisenoxydul
unter Um-
ständen fällt
durch
kohlens. Kalk.

*) N. Jahrb. d., Ch. u. Ph. IX. 161.

dem Magnet vom Eisenoxydhydrat ausziehen lasse. Sind die relativen Mengen im richtigen Verhältniß vorhanden, so kann die ganze Quantität in Eisenoxyd-Oxydul verwandelt werden.

Trennung
von Osmium
u. Iridium.

Persoz *) hat folgende Methode angegeben, das Osmium-Iridium zu zersetzen: Man schmilzt das Osmium-Iridium, oder der Rückstand von der Auflösung des Platins, mit 2 Th. kohlensaurem Natron und $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefel in einem bedeckten Tiegel zusammen, zieht das Schwefelsalz mit Wasser aus, schlägt die Schwefelmetalle daraus nieder, und destillirt sie mit ihrem 3fachen Gewicht schwefelsauren Quecksilberoxyds, wobei das Osmium theils als blaues schwefelsäurehaltiges Oxyd, und theils mit Quecksilber und Sauerstoff verbunden übergeht, und nun durch Wasserstoffgas leicht reducirt werden kann. Das Iridium bleibt oxydirt in der Retorte zurück. — Gewiß wird diese Methode Niemand zum zweiten Male versuchen, der diese Metalle aus Osmium-Iridium bereiten will. Diese Verbindung wird nur sehr unbedeutend von Schwefel-Alkali zersetzt; bei der Scheidung der beiden Metalle erhält man osmiumhaltiges Iridium, und, bei der Reduction der blauen Masse mit Wasserstoffgas, schwefelhaltiges Osmium, woraus sich der Schwefel durch das Wasserstoffgas nur äußerst schwierig und vielleicht nie vollständig austreiben läßt.

Arsenik in
gerichtlich-
medicin.
Fällen.

Ein Arzt in Frankreich, der bei einer gerichtlich-medizinischen Untersuchung Spuren von Arsenik in der Leiche eines Verstorbenen gefunden hatte, hielt sein Urtheil aus dem Grunde zurück, weil er es für möglich hielt, das Arsenik könne aus dem bei der Untersuchung angewandten Glase

*) Journ. de Chim. med. IX. 420.

herrühren. Hierdurch wurde Pelletier *) veranlaßt, mehrere Glassorten zu untersuchen, bei deren Verfertigung Arsenik angewendet wird; er fand aber keine Spur davon. Ein Glas, welches absichtlich so verfertigt war, daß es Arsenik enthalten mußte, war unklar, enthielt aber nur Spuren von Arsenik, auf welches jedoch kein Reagens einwirkte, so lange das Glas nicht zersetzt war. Also kann das bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen gefundene Arsenik niemals vom Glase herrühren.

Daniell hat einen neuen Apparat beschrieben, *Apparate und Instrumente.* mittelst dessen man ohne Gefahr und mehr im Großen die Hitze vom verbrennenden Knallgas anwenden kann; er wurde bereits pag. 15. erwähnt. *Apparate für hohe Temperatur.*

Bei Gelegenheit seiner Versuche über das spezifische Gewicht verschiedener Körper in Gasform, hat Mitscherlich **) zwei vortreffliche Apparate beschrieben, mittelst deren man die zu untersuchenden Körper in einer bestimmten höheren Temperatur halten kann. Der eine ist ein Luftbad; der andere ein Bad von leichtflüssigem Metall, oder von einer concentrirten Auflösung von Chlorzink, oder auch bei weniger hohen Temperaturen von einer Kochsalzlösung. Diese Apparate können nicht ohne Zeichnung beschrieben werden, weshalb ich auf die Abhandlung verweise.

Merryweather ***) hat zur Unterhaltung einer unveränderlichen Temperatur eine Art Lampen-Apparat eingerichtet. Das Prinzip davon besteht darin, daß die Erhitzung mit einer gewissen Anzahl von Platinspiralen geschieht, die auf den baumwollenen

*) Poggend. Annal. XXXI. 128.

**) A. a. O. XXIX. 216.

***) Ed. N. Phil. Journ. XIV. 360.

Dochten eines Spiritusbehälters glühen. Die Anzahl der Spirale bestimmt die Höhe der Temperatur. Durch einen doppelten Schirm sind sie von Aussen geschützt, so daß zufällige Luftströme keine Veränderung bewirken können. Ich muß auf die, mit einer Abbildung versehene nähere Beschreibung des Verfassers verweisen.

Trocken-Apparat.

Liebig *) hat einen zum Trocknen bei $+100^{\circ}$ bestimmten Apparat beschrieben. Er besteht in einem Glasgefäß, welches sich in einem Kessel befindet, worin Wasser kocht. Durch das Glasgefäß wird langsam ein Luftstrom geleitet, auf die Art, daß man mittelst eines Hebers Wasser aus einer Flasche auslaufen läßt, die mit einer Röhre mit dem Trockengefäß in Verbindung steht, aus dem also beim Auslaufen des Wassers die Luft ausgesaugt wird; es ist ganz dieselbe Einrichtung, die Brunner bei seinen hygrometrischen und eudiometrischen Versuchen anwendet. Hat man eine höhere Temperatur als 100° nöthig, so senkt man das Trockengefäß in eine kochende Lösung von Chlorcalcium.

Real'sche Presse.

Boullay **), Vater und Sohn, haben über die Wirkungen der Real'schen Extractionspresse Untersuchungen angestellt, und haben gezeigt, daß der Druck ohne alle wesentliche Wirkung ist, und daß man viel vollständiger den Zweck erreicht, wenn man bei der Extraction gerade so viel Liquidum zusetzt, als zur Bildung eines Magma's mit dem zu extrahirenden Pulver erforderlich ist, und dieses Magma in einen Trichter oder sonst ein Gefäß bringt, aus dem man die Flüssigkeit nach Belieben ablaufen

*) Annalen d. Pharmacie, V. 139.

**) Journal de Pharmacie, XIX. 281. 393.

lassen kann. Sobald diese die Masse gehörig benetzt hat, gießt man von Neuem eine kleine Menge auf, mit der Vorsicht, daß sie sich nicht mit der ersten vermische, die man nun ausfließen läßt. Diese wird nun von der neu aufgegossenen ausgedrückt, welche jetzt an ihre Stelle tritt, und ihrer Seits wieder, nachdem sie eine Zeit lang eingewirkt hat, durch neue ersetzt werden kann. Nur hat man hierbei sorgfältig zu verhüten, daß sich nicht die aufgegossene Flüssigkeit in der Masse einen kürzeren Kanal bilde.

Die für die Destillation flüchtiger Oele so bequeme Florentiner Vorlage hat man nicht immer Gelegenheit, sich anzuschaffen. Reiser *) ersetzt sie auf folgende einfache Weise: Man sammelt das Destillat in einem cylindrischen Glas auf; wenn es anfängt voll zu werden, setzt man einen Heber mit dem längeren Schenkel ein, und saugt an dem kürzeren. Die Flüssigkeit läuft dann so lange ab, bis sie im Gefäße mit dem kürzeren Schenkel in gleicher Höhe steht, und so läuft sie dann fortwährend ab, in dem Maasse als sie überdestillirt.

Florentiner
Vorlage.

*) N. Journ. d. Ch. u. Ph. IX. 333.

Mineralogie.

**G. Rose's
Elemente der
Krystallogra-
phie.**

Zum Studium der Mineralogie wird unbedingt die Kenntniß der Krystallographie erfordert, einer Wissenschaft, die von Haüy gegründet, und nach ihm von Weifs und von Mohs bedeutend erweitert und vereinfacht worden ist. Es fehlt uns nicht an Lehrbüchern darin; unter allen zeichnet sich aber durch Einfachheit, Kürze und Deutlichkeit das von G. Rose, zu Berlin 1833, unter dem Titel *Elemente der Krystallographie*, herausgegebene aus. Diese Arbeit ist als ein Prodrömus zu einem vollständigen Lehrbuch der Mineralogie zu betrachten, welches vermuthlich alle die höheren wissenschaftlichen Ansichten der Mineralogie enthalten wird, zu denen gemeinschaftlich die äufsere Form und innere Zusammensetzung führen, und welche den älteren Mineralogen nicht zu Gebote stand, da eben sowohl die Kenntniß der chemischen Constitution der Mineralien, als die ausgebildete Krystallographie erst als das Werk der beiden letzten Decennien zu betrachten sind. Gewifs hat noch kein Verfasser beide in dem Grade mit einander vereint, als der, dessen mineralogischen Lehrkursus wir nun mit grossem Interesse erwarten. Seine *Elemente der Krystallographie* enthalten am Schlufs eine Anordnung der Mineralien nach der Krystallform, worin alle von gleicher Form zusammengestellt sind.

Neue Mineralien.

Hausmann und Stromeyer *) haben ein neues, zuerst von ihrem Schüler Volkmar beob-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 77.

achtetes Mineral beschrieben, welches sie nach seinen Hauptbestandtheilen Antimonnickel nennen. Es kommt bei Andreasberg mit Kalkspath, Bleiglanz und Speiskobalt vor. Es hat eine hell kupferrothe Farbe, ähnlich der des Kupfernickels, dabei aber mit einem Stich in's Bläuliche oder Purpurfarbene. Es bildet Zusammenhäufungen kleiner sechsseitiger Tafeln. Sein Pulver ist braun, dunkler als das des ganzen Minerals. Nach der Analyse besteht es aus 28,946 Nickel, 63,734 Antimon, 0,866 Eisen und 6,437 Schwefelblei. Nach Abzug des letzteren bleibt eine Verbindung von 1 At. Nickel und 1 At. Antimon, NiSb , es ist gleichsam Kupfernickel, dessen Arsenik durch Antimon ersetzt ist. Eine ganz ähnliche Verbindung kann durch Zusammenschmelzen beider Metalle erhalten werden. In dem Augenblick der Vereinigung entsteht eine Feuererscheinung.

Antimon-
nickel.

G. Rose *) hat ein neues, krystallisirtes Mineral von Wolfsberg am Harz beschrieben, welches er Plagionit, von *πλάγιος* schief, nennt, um damit die Schiefheit in der Form anzudeuten. Es ist von Zinken entdeckt, und von H. Rose analysirt worden, welcher Blei 40,52, Antimon 37,94, Schwefel 21,53 darin fand, und daraus die Formel $\text{Pb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{III}}$ berechnet, so daß sich also der Schwefel im Schwefelantimon zu dem im Schwefelblei = 9:4 verhalten würde. Es ist nicht wahrscheinlich, daß es eine solche chemische Zusammensetzung gibt. Nach der Beschreibung des Minerals, nach welcher dasselbe aus kleinen Krystalldrüsen besteht, die auf einer mit ihnen verwachsenen derben Masse sitzen, könnte man vermuthen, die Analyse sei mit einem Gemenge von zwei Verbindungen in ungleichen Sät-

Plagionit.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 421.

tigungsgraden, von denen nur die eine in Krystallen angeschossen wäre, vorgenommen worden; allein H. Rose hat mir privatim versichert, daß zur Analyse nur ausgebildete Krystalle genommen worden seien.

Voltzin.

Fournet *) hat ein neues Mineral gefunden, das jedoch von neuer Entstehung zu sein scheint. Es bildet eine Art stalaktitischen Ueberzugs auf den meisten anderen Mineralien in der Grube Rosiers bei Pont Gibaud (Puy de Dôme), und besteht aus kleinen, ziegelfarbenen Warzen. Zuweilen ist die Farbe schmutzig rosenroth, oder gelb, mit braunen Rändern. Seine Oberfläche hat Perlmutterglanz, sein Querbruch Glasglanz. Es besteht aus 81,0 Schwefelzink, 15,0 Zinkoxyd, 1,8 Eisenoxyd und 2,2 organischer Materie, welche die Ursache der Farbe ist. Diefs entspricht $\text{Zn} + 4\text{Zn}$, und ist also dieselbe Verbindung, die man zu Freiberg zuweilen in den Ofenbrüchen findet (vgl. Jahresb. 1831, p. 119.). Essigsäure zersetzt nicht dieses Mineral, und zieht nicht das Zinkoxyd aus. Verdünnte Salzsäure löst es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Zurücklassung der organischen Substanz auf, die eine harzähnliche Beschaffenheit hat und eine Portion Zinkoxyd in chemischer Verbindung behält. Das Mineral hat den Namen *Voltzin* erhalten, nach Herrn Voltz, Ingenieur en Chef des mines.

Melanochoit.

Unter dem chromsauren Bleioxyd von Beresofsk in Sibirien hat Hermann *) ein anderes, ähnliches Mineral gefunden, welches sich jedoch durch seine dunklere Farbe und eine andere Krystallform von jenem unterscheidet. Es decrepitirt nicht vor'm

*) Annales des Mines, III. 519. Mai—Juni, 1833.

**) Poggend. Annal. XXVIII. 162.

Löthrohr, sondern behält seine Form bis es schmilzt. Es wird außerdem von Bleiglanz, Vauquelinit und Quarz begleitet. Die Matrix ist ein kalkiges Gestein. Nach der Analyse besteht es aus 79,69 Bleioxyd und 23,31 Chromsäure, $= \text{Pb}^3 \text{Cr}^2$, es ist also, dasselbe basische Salz, welches in Verbindung mit basischem chromsauren Kupferoxyd im Vauquelinit enthalten ist. Hermann nennt dieses Mineral *Melanochroit*, von *μελανόχρως*, dunkelfarben.

Jackson *) hat einen Zeolith vom Cap Blomidon in Neu-Schottland beschrieben. Er kommt mit Mesotyp, Stilbit und Analcim in einer basaltischen Gebirgsart vor, und sitzt gewöhnlich in Stilbit oder Analcim. Er ist daran erkennbar, dafs er auferordentlich glänzende, durchsichtige, farblose, 6seitige Prismen, mit 6flächiger Zuspitzung und gerade angesetzter 6seitiger Endfläche bildet. Manche Krystalle sind blafsroth und nur durchscheinend. Der Krystallform nach wurde dieses Mineral von den Mineralogen bald für Apatit, bald für Nephelin, bald für Davyn gehalten. Bei einer, dem Anschein nach sehr gut ausgeführten Analyse dieses Minerals fand Hayes folgende Bestandtheile: Kieseelerde 49,47, Thonerde 21,48, Kalkerde 11,48, Natron 3,94, Phosphorsäure 3,48, Eisenoxyd 0,14, Wasser 8,58 (Matrix 0,03, Verlust 1,4). Berechnet man dieses Resultat, und nimmt die Phosphorsäure als einer Portion Apatit angehörig an, so folgt daraus ganz ungezwungen die Formel $\text{N} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{S} \end{matrix} \right\} \text{S}^2 + 3 \text{AS}^2 + 2 \text{Aq}$; man könnte es also einen Kalk-Analcim nennen. In Betreff des Apatits, so ist der Sauerstoff der Kalkerde, die er enthalten mufs, $\frac{1}{3}$ von dem der

Ledererit.

*) Silliman's American Journal, XXV. 78.

ganzen Kalkerde und gleich mit dem des Natrons, also $\frac{1}{3}$ vom Sauerstoffgehalt der Basis, im ersten Glied, daher es wohl möglich wäre, daß das Mineral eine Verbindung in bestimmter Proportion von 1 At. Apatit mit 3 At. Kalk-Analcim wäre. Nach dem Oestreichischen Minister v. Lederer ist es *Ledererit* genannt worden.

Brevicit.

Von P. Ström habe ich ein Mineral aus der Gegend von Brevig in Norwegen erhalten, welches aus einer weissen, blättrig-strahligen Masse besteht, und eine Blasen-Ausfüllung in einer trachytischen Gebirgsart zu bilden scheint. Nach der Höhlung zu geht es, mit zunehmender Durchsichtigkeit, in regelmässigeren, prismatischen Krystalle über. Dabei findet es sich mit breiten, dunkelrothen Streifen eingefasst und selbst schmutzig grauroth. Sondern hat es in meinem Laboratorium analysirt, und hat es zusammengesetzt gefunden aus: Kiegelsäure 43,88, Thonerde 28,39, Natron 10,32, Kalkerde 6,88, Talkerde 0,21, Wasser 9,63 (Verlust 0,79). Diefz gibt die Formel $\frac{N}{C} \left\{ S^2 + 3AS + 2Aq \right.$. Es ist also ein neuer Zeolith, der im Mineralsystem natürlich vor den Prehnit zu stehen kommt. Ich habe ihn *Brevicit* genannt.

Hydroboracit.

Hefs *) hat ein neues Mineral vom Kaukasus untersucht, welches ein weisser oder röthlicher Strahlgyps ist, ungefähr 1,9 spec. Gewicht hat, und ähnlich einem wurmstichigen Holz, stellenweise mit Löchern durchbohrt ist, die mit einem salzhaltigen Thon erfüllt sind. Das Mineral ist in geringer Menge in Wasser löslich, welches nach dem Kochen damit al-

*) Privatim mitgetheilt. (Nachher in Poggend. Annalen, 1834. No. 4.)

alkalisch reagirt. In Säuren ist es löslich, und aus der gesättigten Lösung krystallisirt beim Erkalten Borsäure. Es besteht aus 49,922 Borsäure, 13,298 Kalkerde, 10,430 Talkerde, 26,330 Wasser, und ist also ein wasserhaltiges Doppelsalz von borsaurer Talkerde und borsaurer Kalkerde, in dem ungewöhnlichen Sättigungsgrad wie im Boracit, dafs nämlich der Sauerstoff der Säure das 4 fache von dem der Base ist, $= \text{Ca}^3 \text{B}^4 \text{H}^9 + \text{Mg}^3 \text{B}^4 \text{H}^9$. In Beziehung auf seinen Wassergehalt hat es daher den Namen *Hydroboracit* erhalten.

Bekanntlich wollte man schon vor mehreren Jahren das Platin in Spanien bei Guadalcanal gefunden haben. Haüy, welcher in seiner Sammlung die angeblich platinhaltige Stufe besafs, theilte mir ein Stück von dem Theil mit, der Platin enthalten sollte. Allein ich fand kein Platin darin. Kürzlich hat nun D'Argy *) in der Pariser Akademie der Wissenschaften die Mittheilung gemacht, dafs er in Bleiglanz von zwei Orten im westlichen Frankreich (von den Gruben Consolens und d'Alloue im Departement de la Charente) Platin gefunden habe. Der Bleiglanz soll $\frac{1}{100000}$ seines Gewichts Platin enthalten, oder in einem Centner Blei 1 Unze, 7 Grofs und 14 Gran enthalten sein. Und da täglich 10 Centner Blei gewonnen werden können, so würde diefs täglich 1 Livre, 4 Unzen, 2 Grofs und 28 Gran Platin ausmachen. Die Zukunft wird zeigen, ob sich diese Quantität bestätigt. Nach einer späteren Angabe *) ist das Platin nicht im Bleiglanz, sondern im Eisenerz von Alloue und Melle enthalten, aber, nach Becquerel's und Boussingault's Untersuchung, nur zu $\frac{1}{100000}$ vom Gewicht des Erzes.

Früher bekannte, nicht oxydirte Mineralien. Platin in Europa.

*) L'Institut No. 26. p. 218.

**) A. a. O. No. 46. p. 103.

**Osmium-
Iridium.**

Ich habe eine Untersuchung über die Zusammensetzung des Osmium-Iridiums aus den Sibirischen Goldwäschereien angestellt *). Die Veranlassung dazu war, daß G. Rose unter dem Platinerz von Nischne-Tagilsk Körner von Osmium-Iridium gefunden hatte, die sich in Farbe und Verhalten von dem früher bekannten unterscheiden. Von diesen Körnern hatte er mir schon im Jahre 1830 einige gegeben, mit dem Wunsche, daß ich sie analysiren möge, und mit der Bemerkung, daß sich ihr spec. Gewicht dem des reinen Platins nähere, indem es nämlich 21,118 sei, und daß sie beim Glühen den Geruch nach flüchtigem Osmiumoxyd verbreiten. Bei Durchsuchung einer kleinen Partie Platinerzes von Ekaterinenburg, welches hauptsächlich aus Gold und Osmium-Iridium bestand, fand ich nachher einige Körner von derselben Art. — Ich unternahm daher die Analyse sowohl vom gewöhnlichen Osmium-Iridium, als auch die von jenen eigenthümlichen Körnern. Das in platten glänzenden Körnern vorkommende gewöhnliche Osmium-Iridium aus Sibirien **) hat 19,255 spec. Gewicht, und wird im Glühen nicht verändert. Es bestand aus: Osmium 49,34, Iridium 46,77, Rhodium 3,15 und Eisen 0,74. Da Osmium und Iridium gleiches Atomgewicht haben, und das Rhodium sich mit anderen

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1833. p. 313.

**) In Sibirien kommen Körner von Osmium-Iridium vor, die rund sind, keine abgeplatteten Seiten und keinen so starken Glanz als die platten haben. Gleichwohl fand ich ihr spec. Gewicht 19,242 bei einer, und 18,651 bei einer anderen Probe, welche letztere kleinere Körner enthielt. Osmium-Iridium aus Amerika, in viel kleineren und weißeren Körnern, hatte nur 16,445 spec. Gewicht, wodurch ohne Zweifel eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung angezeigt wird.

Körnern nach Doppelatomen verbunden, und sein Doppelatom fast gleich wiegt 1 Atom Osmium, so folgt aus dieser Analyse, daß das Mineral aus IrOs besteht, gemengt mit einer kleinen Menge ROs . Die von Rose erhaltenen blättrigen Körner hatten eine mehr bleigraue Farbe, und waren alle sechsseitige Tafeln. Da eine Analyse von mehreren solcher Blätter ein von bestimmten Proportionen abweichendes Resultat gab, so versuchte ich die Blätter einzeln zu analysiren, da sie 3 bis 5 Centigrammen Gewicht hatten. Es gelang, zuerst viel Osmium in einem offenen Tiegel wegzubrennen; nachher wurde das Korn in einer Atmosphäre von Terpenthinöl erhitzt, wobei es sich unter Feuererscheinung mit Kohle verband; das Kohlenmetall verbrannte dann beim Zutritt der Luft, unter Bildung von flüchtigem Osmiumoxyd. Dies wurde so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsverminderung des Metallkornes statt fand. Das zurückbleibende Iridoxyd wurde dann mit Wasserstoffgas reducirt. Das Gewicht des Iridiums gab das Gewicht des verbrannten Osmiums. Bei diesen Versuchen ergab es sich, daß manche Körner genau $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Iridium, andere $\frac{1}{2}$ zurückließen, ohne daß ich Zwischenstufen finden konnte. Dies sind also zwei verschiedene Verbindungen, nämlich IrOs^3 und IrOs^4 . Die letztere sah ganz wie die erstere aus, ließ sich aber in viel kürzerer Zeit zersetzen. Wir haben also drei Species von Osmium - Iridium, worin 1 Atom Iridium verbunden ist mit 1, 3 und 4 Atomen Osmium. Alle enthalten ein wenig Rhodium, aber kein Platin. G. Rose *) hat gezeigt, daß diese 3 Species dieselbe Krystallform haben, wodurch sich die Iso-

*) Poggend. Annal. XIX. 452.

morphie der beiden Metalle noch ferner bestätigt. Sie war schon vorher durch die isomorphe Beschaffenheit der entsprechenden Salze von Iridium und Osmium nachgewiesen. — Das hohe specifische Gewicht dieses Minerals scheint zu zeigen, daß das Osmium ein weit höheres spec. Gewicht habe, als man es bei Wägung desselben in seinem schwammigen Zustand erhält, und daß es wahrscheinlich dasselbe spec. Gewicht wie das Platin habe.

Gediegen
Iridium.

Breithaupt *) macht auf besondere Körner aufmerksam, die im Platinerz von Nischne-Tagilsk vorkommen. Sie sind im Rückstand von der Auflösung des Platinerzes enthalten; sie sind abgeschliffen, unregelmäßig rund, weiß mit einem starken Stich in's Gelbe, sehr hart, so daß sie die Feile abschleifen, und sehr fest, so daß sie schwer zu zerschlagen sind. Bei der Analyse verschiedener Platinerze habe ich unter dem Rückstand dieselben Körner erhalten, und habe aus Breithaupt's Beschreibung gesehen, daß die von ihm gefundenen ganz von derselben Art sind, wie die meinigen. Da mir die sämtlichen Analysen nur ein Paar geliefert haben, so ließ ich sie vorläufig unbeachtet, in der Hoffnung, künftig mehr zu bekommen. Breithaupt hat die, welche er fand, näher untersucht. Diese Körner, wovon er ebenfalls nur ein Paar oder drei besaß, hatten ein sehr hohes specifisches Gewicht, welches Breithaupt zu 23,55 annimmt, als Mittelzahl aus mehreren Versuchen, bei denen er jedoch nicht mehr als einige Centigrammen, bei einem als Höchstes 10 Centigrammen, zum Wägen hatte. Er glaubt in diesem Mineral den schwersten aller bekannten Körper entdeckt zu haben, und

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 1, 92, 105.

bemüht sich zu beweisen, daß er seine Entdeckung früher gemacht habe, als von Rose das oben beschriebene Osmium - Iridium gefunden worden sei. Dazu ist er einige Jahre zu spät gekommen; aber beide sind nicht dasselbe, und der kleinliche Prioritätsstreit ist also ganz zwecklos. Nach den Versuchen, die Breithaupt gemeinschaftlich mit Lam-padius angestellt hat, scheinen diese Körner gediegen Iridium zu sein. Eine Spur von Osmium, welches dabei angeblich erhalten wurde, ohne aber durch den Geruch erkennbar zu sein, ist möglicher Weise ein wenig Iridium gewesen, welches bei der Destillation leicht übergesprützt sein kann. Aus Breithaupt's Entdeckung geht hervor, daß das Iridium, gleich dem Osmium, ein größeres spec. Gewicht besitzt, als es, in dem Zustande gewogen, in welchem man es aus seinen Chlorverbindungen erhält, zu haben schien. Daß es übrigens ein so hohes habe, wie Breithaupt angibt, möchte um so mehr zu bezweifeln sein, da er auch vom gewöhnlichen Osmium - Iridium von Nischne - Tagilsk das spec. Gewicht zu 21,511 bis 21,698 angibt, während sowohl Rose, als ich, dasselbe zu 19,25 bis 19,38 gefunden haben.

Breithaupt gibt ferner an, unter dem Sibirischen Platinerz weiße Körner von 12,926 bis 13,2 spec. Gewicht gefunden zu haben, von denen er vermuthet, daß sie hauptsächlich aus gediegen Palladium bestehen. Eine chemische Untersuchung ist indessen nicht damit angestellt worden.

Stromeyer *) hat 0,1 bis 0,2 metallisches Kupfer in allem von ihm neuerlich auf einen Kupfergehalt untersuchten Meteoreisen gefunden, näm-

Gediegen
Palladium.

Kupfer in
Meteorstei-
nen.

*) Poggend. Annal. XXVII. 689.

lich in dem von Agram, Cenarto, Elbogen, Bitburg, Gotha, Sibirien, Lovisiana, Brasilien, Buenos-Ayres und dem Cap, woraus es also wahrscheinlich wird, daß Kupfer in diesen Mineralien ein eben so beständiger Begleiter als Nickel oder Chrom ist. Spuren von Molybdän dagegen konnten nicht entdeckt werden (vergl. Jahresb. 1834, p. 158.).

Tellursilber.

Hefs *) hat durch folgende Operation das Tellur aus dem in Sibirien vorkommenden Tellursilber dargestellt: Das mit Gangart gemengte Erz wird in einem feuerfesten Thontiegel mit dem gleichen Gewicht Pottasche geschmolzen, in der Absicht, durch die Pottasche die Gangart wegzunehmen und das Tellursilber rein ausgeschmolzen zu bekommen. Etwas Tellur wird dabei oxydirt und verbindet sich mit Kali, während eine entsprechende Menge Silber sich auf dem Boden als ein Regulus abscheidet. Zwischen diesem und der Salzmasse befindet sich nachher das geschmolzene Tellursilber. Dieses wird zerstoßen, mit Salpeter gemengt, und in einzelnen Portionen in einen Tiegel geworfen, in welchem sich Pottasche im Schmelzen befindet. Nachdem Alles zugesetzt ist und die Masse nicht mehr aufbraust, bringt man sie zum Schmelzen, wobei das Silber zu einem Regulus zusammenfließt. Das geschmolzene Salz wird gepulvert und mit Kohlenpulver zu Tellurkalium reducirt, welches aufgelöst und durch Einwirkung der Luft zersetzt wird. Dasselbe geschieht mit der ersten Schmelze. Auch ich habe dieselbe Methode, nur wenig abgeändert, angewendet **).

*) Poggend. Annal. XXVIII. 407.

**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1833. p. 232.

Zippe *) hat den Sternbergit von Joachimsthal analysirt, und ihn aus 33,2 Silber, 36,0 Eisen und 30,0 Schwefel (Verlust 0,8) zusammengesetzt gefunden. Diese Analyse gibt kein berechenbares Resultat; sie gibt zu viel Eisen und zu wenig Schwefel. Nach Zippe gibt sie 1 Atom Silber, 4 Atome Eisen und 6 Atome Schwefel, und die Formel $\text{AgS} + 3\text{FeS} + \text{FeS}^2$; allein dazu ist der Eisengehalt ungefähr um 3 Procent zu hoch. Nimmt man an, daß der Silbergehalt fast richtig bestimmt ist, und die anderen Zahlen Approximationen sind, so bekommt man die Formel $\text{Ag}^{\text{III}}\text{Fe}$. Diese gibt 32,9 Silber, 32,8 Eisen und 34,3 Schwefel. Breithaupt **) hat gefunden, daß dieses seltene Mineral auch bei Schneeberg und Johann-Georgenstadt vorkommt, wo es unter dem Namen bunter Kies bekannt sein soll.

Berthier ***) hat vom Eisen-Hyposulfantimonit zwei neue Varietäten untersucht (vgl. Jahresbericht 1829, p. 197.). Die eine kommt bei Matouret, unfern Chazelles in der Auvergne, vor, und besteht aus 84,3 Schwefelantimon und 15,7 Schwefeleisen $= \text{Fe}^3\text{Sb}^4$, — eine wenig wahrscheinliche Zusammensetzung, abgeleitet aus der Analyse eines so unreinen Minerals, daß es 60 Proc. Gangart eingemengt enthielt. Die andere Varietät kommt bei Anglar, Departement de la Creuse, vor, und besteht aus 80,6 Schwefelantimon und 19,4 Schwefeleisen $= \text{Fe}^{\text{III}}\text{Sb}$. Es enthielt 7 Proc. Gangart. — Da diese Mineralien nicht in reinem Zustande zur Ana-

*) Poggend. Annal. XXVII. 690.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 289. 397.

***) Poggend. Annal. XXIX. 458.

lyse angewendet werden konnten, so möchte auf die angegebene Zusammensetzung kein großer Werth zu legen sein.

*Oxydirte
Mineralien.
Opal.*

Fuchs *) macht auf die Verschiedenheit in den Eigenschaften aufmerksam, welche die Kieselsäure in Gestalt von Opal und von Quarz zeigt, namentlich in Betreff der ungleichen Leichtigkeit, womit sie von chemischen Reagentien angegriffen werden. Er hebt dabei hervor, wie ungleich sich gewisse Körper darin verhalten, daß sie zuweilen bestimmte krystallinische Formen annehmen, und in anderen Fällen wieder die vollkommenste Gestaltlosigkeit behalten, wie es eben mit Quarz und Opal der Fall sei. Daraus schließt er, daß die Annahme fester Form oder das Festwerden von zweierlei Art sei; nämlich die Annahme einer bestimmten Gestalt und die Annahme eines gestaltlosen Zustandes, und diese beiden könnten unter Feuererscheinung in einander übergehen. Man sieht, daß Fuchs hiermit dasselbe meint, was wir unter verschiedenen isomerischen Zuständen verstehen; allein damit fällt auch das hauptsächlich Wichtige im Unterschied zwischen krystallisirend und gestaltlos weg, denn es gibt verschiedene isomerische Modificationen, die beide krystallisiren.

*Neues Eisen-
oxydhydrat.*

In den Jahresberichten 1827, p. 72., und 1829, p. 231., erwähnte ich einer Art mineralischen Kerns, welcher in, bei Sterlitamak in Sibirien gefallenen, Hagelkörnern enthalten gewesen sein soll. G. Rose **) hat nun die Erklärung gegeben, daß diese platt gedrückten, krystallinischen Körper für nichts weiter als in Eisenoxydhydrat verwandelte Schwefelkies-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 491.

**) Poggend. Annal. XXVIII. 576.

Krystalle zu halten sind, welche die Form eines abgeplatteten Octaëders oder Leucitoëders haben. Ein gleichbeschaffenes Eisenoxydhydrat ist von Ehrenberg von El Gisan in Arabien mitgebracht worden. Ihr meteorischer Ursprung ist wenig wahrscheinlich. Man fand sie auf einem, dem im Flusse Belaja gelegenen Dorfe Lewaschowska angehörenden Ackerfeld, an einem sehr warmen Tage nach einem heftigen Hagelschauer. Da man sie nicht vorher bemerkt hatte, vermuthete man, sie seien mit dem Hagel herabgefallen. Sie lagen in einem Umkreis von ungefähr 200 Klaftern. Man hat kein Hagelkorn mit einem solchen Kern gefunden. Hermann *) hat gezeigt, daß diese Krystalle eine ganz andere Zusammensetzung haben, als sie nach Neljubin's Analyse (Jahresb. 1829, p. 231.) haben sollen, und ein ganz neues Eisenoxydhydrat ausmachen, zusammengesetzt aus 90,02 Eisenoxyd und 10,19 Wasser $\equiv \text{FeH}$, also analog dem Thonerdehydrat im Diaspor. Das gewöhnliche Eisenoxydhydrat ist Fe^2H^3 . Hermann suchte vergebens nach anderen Metallen oder Erden; eben so wenig fand er Schwefelsäure, Borsäure oder Phosphorsäure darin. Ich habe in demselben Mineral 10,31 Proc. Wasser gefunden, was mit der berechneten Zusammensetzung noch genauer stimmt.

Kersten **) hat die Wismuthblende von Schneeberg analysirt (Jahresb. 1829, p. 198; 1830, p. 197.). Er nahm dazu eine ganz reine Probe. Sie bestand aus 69,38 Wismuthoxyd, 22,23 Kieselsäure, 2,40 Eisenoxyd, 0,30 Manganoxyd, 3,31 Phosphorsäure, 1,01 Fluorwasserstoffsäure und Wasser

Wismuth-
blende.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 576.

**) A. a. O. XXVII. 81.

(Verlust 1,37, wovon ein Theil Fluorwasserstoffsäure). Aus dieser Analyse geht also hervor, daß das Mineral aus kieselurem Wismuthoxyd besteht, gemengt mit phosphorsurem Eisenoxyd und Manganoxyd, nebst Fluorwismuth. Die Sättigungsstufe des Silicats kann nicht bestimmt werden, da die Quantität des Fluors nicht vollständig bestimmt ist; bedenkt man aber, daß ein Proc. Fluorwasserstoffsäure $4\frac{1}{2}$ Proc. Wismuthoxyd aufnimmt, so möchte nicht zu bezweifeln sein, daß die Verbindung ein Bisilicat ist, wie Kersten angenommen hat. Er hat dabei nachgewiesen, daß es dasselbe Mineral ist, welches Werner zu seiner Zeit Arsenikwismuth nannte, und was vielleicht auch beweist, daß die Phosphorsäure darin zuweilen durch Arseniksäure ersetzt wird, wie Hünefeld gefunden hat.

Rhyakolith u.
glasiger Feld-
spath.

Im Jahresb. 1831, p. 174., führte ich an, daß G. Rose zwischen dem glasigen Feldspath und dem Adular, oder dem Prototyp des Feldspaths, Winkelverschiedenheiten gefunden habe, welche ihn veranlaßten, den glasigen Feldspath als eine andere Species zu betrachten, die er Rhyakolith nannte. Spätere analytische Untersuchungen *), die er mit glasigem Feldspath von verschiedenen Fundorten anstellte, haben jedoch gezeigt, daß auch solche Arten desselben, welche die bemerkten Winkelverschiedenheiten haben, wirklicher Feldspath, d. h. $KS^3 + 3AS^3$, sein können. Von der Art ist der glasige Feldspath vom Drachenfels und ein mit Hornblende vorkommender glasiger Feldspath vom Vesuv. Dagegen fand er, daß eine, mit Nephelin, schwarzem Glimmer und grünlichem krystallisirten Augit an demselben Orte vorkommende Art glasigen Feldspaths nicht

*) Poggend. Annal. XXVIII. 143.

die Zusammensetzung des Feldspaths habe; eben so verhielt es sich mit einem, mit Hauyn und Augit vorkommenden glasigen Feldspath vom Laacher See, bei welcher Gelegenheit Rose die Beobachtung mittheilt, dafs Augit gewöhnlich mit Mineralien vorkomme, die nicht vollkommen mit Kieselsäure gesättigt sind. Dieser Feldspath erhält also den Namen Rhyakolith. Vom Feldspath ist er dadurch zu unterscheiden, dafs er von Säuren stark angegriffen wird, wenn auch die vollständige Zersetzung dadurch nur schwierig geschieht. Er besteht aus 50,31 Kieselsäure, 29,44 Thonerde, 0,28 Eisenoxyd, 1,07 Kalkerde, 0,23 Talkerde, 5,92 Kali, 10,56 Natron (Verlust 2,19) = $\frac{N}{K} \} S^s + 3AS$. Es ist also eine Art

Natron - Labrador, da der Sättigungsgrad derselbe ist, und der Kalk des Labradors hier durch Kali und Natron ersetzt ist. Rose macht auf die Aehnlichkeit aufmerksam, die zwischen den Krystallformen des Feldspaths, Albits, Labradors und Rhyakoliths, ungeachtet der Verschiedenheit in der Zusammensetzung, besteht, eine Aehnlichkeit, welche lange veranlafste, alle vier für Feldspath zu halten, und wodurch, man nun geneigt wird, sie als isomorph zu betrachten. »Man sieht,« fügt er hinzu, »dafs ein Zusammenhang zwischen ihnen statt findet; es fehlt uns aber noch das Band, welches sie sowohl in chemischer als krystallographischer Hinsicht mit einander in Verbindung setzt. Eine Hypothese zu wagen, ist noch zu früh.«

Berthier *) hat den glasigen Feldspath vom Montdore und vom Drachenfels analysirt, und ihn wie gewöhnlichen Feldspath zusammengesetzt gefun-

*) Annales des Mines, T. III. 11.

den, aber einen Theil vom Kali durch Natron und Talkerde ersetzt.

Leucit und
Analcim

Fuchs *) betrachtet auch den Leucit als ein verglastes Mineral, welches sich jetzt nicht mehr in seinem ursprünglichen Zustande befinde. »Er ist,« sagt er, »gestaltlos, glasig, in Krystallflächen eingeschlossen, welche sich durch die Unschmelzbarkeit der Verbindung erhalten konnten.« Den Würfel, den Häüy als seine Grundform annahm, finde man keinesweges darin, und vergleiche man den Leucit mit dem Analcim, so könne man sich nicht des Gedankens enthalten, daß der Leucit ursprünglich Kali-Analcim gewesen sei, mit demselben Wassergehalt wie der Natron-Analcim (beide haben nämlich dieselbe Zusammensetzungsformel, mit Ausnahme des Wassergehalts). Deshalb müßte auch der Leucit, wenn er jetzt krystallisiren würde, eine andere Krystallform annehmen. Man finde keinen Natron-Leucit in den Laven, weil die Verbindung zu schmelzbar sei; umgebe man aber Analcim mit feuerfestem Thon und glühe ihn nach dem Trocknen bei mäßiger Hitze, so verwandele er sich in Natron-Leucit.

Davy ist
Nephelin.

Mitscherlich **) hat gefunden, daß der Davyn nichts Anderes als Nephelin ist (vgl. Jahresb. 1828, p. 181.; 1829, p. 212., und 1830, p. 205.). Er enthält kein Wasser, aber Spuren von Kalk und Chlor.

Cancrinit.

Das in der zirkonführenden Gebirgsart von Miask am Ilmensee vorkommende blaue Mineral, welches man Cancrinit genannt hat, ist von Hofmann ***) analysirt worden. Er fand darin Na-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 426.

**) G. Rose's Elemente der Krystallographie, p. 160.

***) A. a. O. p. 156.

tron 24,47, Kalkerde 0,32, Thonerde 32,04 und Kieselerde 38,40 (Verlust 4,73). Der Sauerstoff der Kieselerde und der der Basen sind gleich. Das Mineral enthält keine Schwefelsäure, wie es mit Hauyn und Lasurstein der Fall ist.

Im Jahresbericht 1827, p. 217., wurde angeführt, Gmelinit.
daß Brewster einem, dem sogenannten Sarkolith aus dem Vicentinischen ähnlichen, rothen, zeolithartigen Mineral den Namen Gmelinit gegeben habe, weil es andere optische Eigenschaften als der Sarkolith oder Analcim besaß. Dieses Mineral, von Glenarm bei Antrim in Irland, ist von Thomson*) analysirt worden; nach ihm besteht es aus: Kieselerde 39,896, Thonerde 12,968, Eisenoxydul 7,443, Kali 9,827, Wasser 29,866. Ich führe diese Analyse nicht darum an, weil ich glaube, daß sie Vertrauen verdient, sondern nur um darauf aufmerksam zu machen, daß das Mineral eine bessere Analyse verdient. $7\frac{1}{2}$ Procent Eisenoxydul in einem rothen Mineral aus der Klasse der Zeolithe, spricht gewiß nicht zu Gunsten des analytischen Resultates, eben so wenig wie der Umstand, daß die Analyse mit 5,3 Engl. Gran gebranntem Steinpulver angestellt wurde, und dieses zweimal mit kohlensaurem Baryt geglüht werden mußte, weil es bei dem ersten Glühen nicht zersetzt war.

Der Name Wollastonit, der früher dem Tafel-Wollastonit, spath von Capo di Bove gegeben worden war, ist nun auf ein anderes Mineral aus der Klasse der Zeolithe, von Corstorphine Hill in Schottland, übertragen worden. Dieses Mineral ist farblos, vor dem Löthrohr unter Aufblähen schmelzbar, und mit Säuren unvollkommen gelatinirend. Es ist von Lord

*) Poggend. Annal. XXVIII. 418.

Greenoch gefunden, und von Walker analysirt worden *). Es besteht aus Kieselerde 54,00, Kalk 30,79, Natron 5,55, Talkerde 2,59, Thonerde und Eisenoxyd 1,8, Wasser 5,43 (Verlust 0,46). Auch dieses Mineral verdient hinsichtlich seiner Zusammensetzung Aufmerksamkeit, indem sie auf eine apophyllitartige Verbindung hindeutet, wiewohl das obige Resultat keine wahrscheinliche Berechnung zulässt.

Uralit.

G. Rose **) gibt zwei neue Fundorte für die Augitart an, welche von ihm Uralit genannt worden ist, und welche die Durchgänge der Hornblende hat (Jahresb. 1833, p. 185.). Diese Fundorte sind Tyrrol und Arendal. An letzterem Orte kommt das Mineral mit Epidot, gelbem Sphen und Zirkon vor. Rose hat übrigens den von Glocker gegen die Vereinigung von Augit und Hornblende gemachte Einwürfen ***) zu begegnen gesucht, und erklärt, dass der letztere unmöglich das, was er über den Uralit anführt, hätte behaupten können, wenn Gelegenheit gehabt hätte, dieses Mineral zu sehen.

Achmit.

Rose †) hat ferner vermuthungsweise den Achmit mit der Augit-Familie zu identificiren gesucht, indem er die Zusammensetzung $NS^3 + 2fS^2$ statt $NS^3 + 2FS^2$, wie ich sie durch die Analyse gefunden habe, voraussetzt. In diesem Falle würde im ersten Gliede Natron die Kalkerde ersetzen, dadurch eine den Tremolithen ähnliche Formel stehen. Hiergegen kann jedoch erinnert werden, dass erstlich die Tremolithe oder Grammatite nicht 2 Bisilicat im zweiten Gliede haben, sondern nur

*) Ed. Phil. Journ. XV. 388.

**) Poggend. Annal. XXVII. 97.

***) G. Rose's Elemente d. Krystallogr. p. 171.

†) Jahresb. 1834, p. 109.

Atom; und was zweitens das analytische Resultat betrifft, so würde es, nach Rose's Formel, im Vergleich mit dem gefundenen, folgendermaassen ausfallen:

| Resultat der Analyse *). Nach Rose's Formel. | |
|--|-------------------|
| Kieselerde | 55,25 51,49 |
| Eisenoxyd | 31,25 37,39 |
| Manganoxydul | 1,08 — |
| Kalkerde | 0,72 — |
| Natron | 10,40 14,94 |
| | <hr/> |
| | 99,70 103,82 |

Die Analyse wäre also fehlerhaft, um 3,75 Proc. Kieselerde zu viel, um 6 Proc. Eisenoxyd zu wenig, um 4,54 Proc. Natron zu wenig, und würde im Ganzen einen Verlust von 4 Proc. haben. Diefs ist doch eine etwas zu weit getriebene Voraussetzung.

Sismonda **) hat den violetten Idocras von Ala analysirt, und ihn aus 39,54 Kieselerde, 11,00 Thonerde, 7,10 Manganoxyd, 34,09 Kalk, 8,00 Eisenoxydul zusammengesetzt gefunden. Sismonda hat dabei den Fehler begangen, aus der Farbe zu schliessen, der ganze Mangangehalt sei als Oxyd, und das Eisen als Oxydul darin enthalten. Dadurch bekam er eine ganz ungereimte Zusammensetzungsformel, und dabei dennoch einen Ueberschuß von $3\frac{1}{2}$ Proc. Kieselerde. Die Analyse gibt folgende

Idocras.

ganz gewöhnliche Formel $\left. \begin{matrix} C \\ mn \end{matrix} \right\} S + \left. \begin{matrix} A \\ F \\ Mn \end{matrix} \right\} S$.

Sowohl G. Rose ***) als Zippe haben dar-

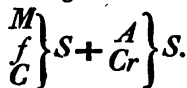
Pyrop.

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1821. p. 65.

**) L'Institut No. 15. p. 127.

***) G. Rose's Elemente d. Krystallogr. p. 155. Pogendorff's Annal. XXVII. p. 692.

über Zweifel erhoben, ob der Pyrop zum Granat gerechnet werden soll. Bekanntlich stellt sein Chromgehalt eine Schwierigkeit entgegen, wenn man seine Zusammensetzung mit der des Granats vergleichen will, zumal da man das Chrom darin als Chromsäure oder braunes Oxyd annehmen zu müssen glaubte. Indessen ist es nun bekannt, daß auch das, mit Thonerde und Eisenoxyd isomorphe, grüne Oxyd, Cr, in einer eigenen isomerischen Modification rothe Verbindungen von großer Intensität der Farbe gibt, wovon der sogenannte Chromalaun ein ausgezeichnetes Beispiel abgibt. Man hat um so mehr Grund das Chromoxyd in diesem Zustand im Pyrop anzunehmen, da derselbe beim Erhitzen die gewöhnliche grüne Farbe des Oxyds annimmt und beim Erkalten wieder roth wird. Zippe hat einen Pyrop vom Isergebirge gefunden, der ein beim Granat noch nicht beobachtete cubische Form hatte, wiewohl dieselbe bei dem Granat möglich ist. Ob dieses ein chromhaltiger Granat war, ist nicht angegeben. Die chemische Zusammensetzung des Pyrops verdient in der That noch eine fernere Untersuchung. Die vom Grafen Trolle-Wachtmeister angestellte Analyse vom Pyrop von Meronitz, die gewiß mit aller erforderlichen Genauigkeit durchgeführt ist, fügt sich, wie Wachtmeister gezeigt hat, auf keine Weise in die Granatformel, und bei Zersetzung des Minerals mit Alkali, unter Ausschluss der Luft, braunes Chromoxyd. v. Kobell's Analyse des Pyrops von Stiefelberg in Böhmen, welcher Chromoxyd enthält, paßt gut zur Formel



*) K. Vet. Acad. Handl. 1825. p. 220.

Dufrenoy *) hat Thonarten von verschiedenen Orten in Frankreich untersucht. Sie enthielten ungefähr 40 Proc. Kieselerde, 30 und einige Proc. Thonerde, und 20 bis 25 Proc. Wasser. In einem derselben war die Thonerde größtentheils durch Eisenoxyd ersetzt, welches in anderen in geringer Menge enthalten ist. Einige enthielten Talkerde. Da Dufrenoy in keinem einzigen Alkali fand, von dem wir doch nun durch Mitscherlich's Untersuchung **) wissen, daß es einen Bestandtheil des Thons ausmacht, und dabei doch kein entsprechender Verlust angegeben ist, so hielt er es nicht für der Mühe werth, das Zahlen-Resultat anzuführen. — Boussingault ***) hat ein Mineral von Guatequé in den Cordilleren analysirt. Im Aeußeren und in der Zusammensetzung gleicht es vollkommen dem Halloysit, und in der Zusammensetzung auch jenen Thonen: Kieselerde 40, Thonerde 35, Wasser 25. Dies kann die Formel $AAq^2 + 2AS^2Ag$ geben. Alkali wurde darin nicht gesucht; $\frac{2}{3}$ vom Wasser gehen bei $+100^\circ$ weg.

Thone.

Nur wenige Stunden von Freiberg in Sachsen soll man Gerölle von Rutil in so großer Menge gefunden haben, daß man die Auswaschung derselben beabsichtige, um daraus Titanoxyd zu technischem Behuf zu bereiten †).

Rutil.

Larderel ††) hat über das Vorkommen der natürlichen Borsäure bei Lagoni di Volterra im Tos-

Borsäure

*) Annales des Mines, 1833. III. 393.

**) Jahresh. 1834. p. 166.

***) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 439.

†) L'Institut No. 11. p. 91.

††) A. a. O. No. 29. p. 245.

Berzelius Jahres-Bericht XIV.

canischen folgende Nachrichten mitgetheilt: Höfe entdeckte zuerst im Jahre 1777 das Vorkommen der Borsäure in diesen Lagoni, und Mascagni regte zuerst die Idee an, dieselbe zur Fabrication von Borax zu benutzen. Jetzt hat man 4 große Establishments zur Gewinnung dieser Borsäure, nämlich bei Monte rotondo, Castel nuovo, Lussignano und Montecerboli, die jährlich 700,000 Pfund Borsäure in den Handel liefern. Die Fabrik bei Montecerboli producirt am meisten. Die Art des Vorkommens der Borsäure ist hier folgende: Rings an den Ufern dieser kleinen Seen bilden sich in dem trocknen Boden Oeffnungen, Soffioni genannt, aus welchen borsäurehaltige Wasserdämpfe, von $+15$ bis 180° Temperatur, mit Heftigkeit herausströmen. Die Borsäure hat bekanntlich die Eigenschaft, nicht unbedeutender Menge in Wasserdämpfen zudunsten, wiewohl sie für sich feuerbeständig ist. Indem die Dämpfe abgekühlt werden, setzen sie rings um die Oeffnung die Borsäure ab. Aus diesem Umstand zieht man auf die Weise vor, daß man rund um die Oeffnung ein Wasserbad macht, welches die abgesetzte Säure aufnimmt, auflöst, und welches von einer Mauer eingefasst ist, um auf derselben die bleiernen Kessel, in denen die Auflösung der Borsäure verdunstet werden soll, der Wärme der heißen Dämpfe zu heizen. Der einzige Soffione heizt 30 bis 40 Kessel, deren Inhalt in wenigen Minuten in's Kochen geräth. Die krystallisirte Säure wird in einem Strom von Wasserdämpfen von einer der Soffionen getrocknet, welcher Form oder Verbindung die Borsäure an den Stellen, wo sie von den Wasserdämpfen abgenommen wird, vorkommt, ist natürlicherweise auszumitteln; Vermuthungen darüber könnte

mancherlei aufstellen. Die Dämpfe enthalten häufig Schwefelwasserstoff.

Hefs hat mir einen strahligen Kalkspath mitgetheilt, der fast weiß, kaum merklich gelblich ist, und die Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen eine dunkle Farbe anzunehmen und nach dem Erkalten blutroth zu werden. Er kommt aus Sibirien, ohne nähere Angabe des Fundorts. Hefs hat gefunden, daß das Färbende Kupferoxydul ist, wovon auch ich mich mittelst des Löthrohrs überzeugt habe, und da das Mineral erst nach dem Glühen roth wird, so zeigt dies, daß es das Kupferoxydul mit Kohlensäure verbunden enthält, — also eine Verbindung, die zum ersten Mal in der Mineralogie auftritt.

Kalkspath,
mit kohlensaurem
Kupferoxydul.

Stromeyer *) hat die kohlensauen Mangan-Kohlensaures
arten von Freyberg, Kapnick und Nagzag analysirt. Mangan.
Ihre Zusammensetzung ist folgende:

| | Freyberg. | Kapnick. | Nagzag. |
|-----------------------|-----------|----------|---------|
| Kohlens. Manganoxydul | 73,703 | 89,914 | 86,641 |
| Kohlens. Eisenoxydul | 5,755 | — | — |
| Kohlens. Kalkerde | 13,080 | 6,051 | 10,581 |
| Kohlens. Talkerde | 7,256 | 3,304 | 2,431 |
| Decrepitationswasser | 0,046 | 0,435 | 0,310 |
| | 99,840 | 99,700 | 99,963. |

Boussingault **) hat eine Incrustation analysirt, die sich in dem Wasser einer warmen Quelle bei dem Indianischen Dorfe Coconuco, nicht weit vom Vulcan Puracé, bildet. Sie besteht aus kohlensaurem Manganoxydul 28,0, kohlensaurem Kalk 74,2, kohlensaurer Talkerde 0,40, schwefelsaurem

*) Götting. gelehrt. Anz. 1833. pag. 1061.

**) Ann. de Ch. et de Ph. LII. 396.

Natron 0,08. Ein so großer Mangengehalt in einem Quellwasser ist nicht gewöhnlich.

Vanadinsau-
res Bleioxyd.

Unter Mineralien von Beresow bei Ekaterinburg in Sibirien hat G. Rose vanadinsaures Bleioxyd gefunden *). Es kommt mit phosphorsauren Blei vor, dessen Krystallform es hat, von dem es sich aber durch seine kastanienbraune Farbe unterscheidet. Manche Krystalle haben, zufolge ihrer isomorphen Beschaffenheit, einen Kern von phosphorsurem Blei.

Wolchons-
koit.

Berthier **) hat den Wolchonskoit analysirt (Jahresb. 1833, p. 172.). Er fand ihn zusammengesetzt aus grünem Chromoxyd 34,0, Eisenoxyd 7 Talkerde 7,2, Kieselerde 27,2, Wasser 23,2 (Verlust 1,2). Diese Zahlen geben keine Verbindungsformel. Nach der Aehnlichkeit des Minerals mit einem grünen Thon zu schließen, dürfte es wohl für einen solchen zu halten sein, obgleich der Eisengehalt zu gering ist. Er ist fast gleich mit der Basen, so daß das Mineral ohne Zweifel ein Gemenge von einfachen wasserhaltigen Silicaten Talkerde, Eisenoxyd und Chromoxyd ist. Berthier hält es für ein Gemenge von CrH^2 mit einem wasserhaltigen Silicat von Talkerde und Eisenox

Skorodit.

G. Rose ***) hat gezeigt, daß der Skorodit bis jetzt noch nicht analysirt war, ganz die Krystallform wie das arseniksaure Eisen von Antonio Pereira in Brasilien hat, welches analysirt wurde (Jahresb. 1826, p. 205.), woraus hervorgeht, daß auch dieses Skorodit ist. Die Eigenschaft des Europäischen Skorodits, beim Er

*) Poggend. Annal. XXIX. 455.

**) A. a. O. pag. 460.

***) Elemente d. Krystallogr. pag. 165.

arsenige Säure zu geben, findet, nach Rose's Versuchen, nicht mit reinen Krystallen statt, sondern rührt von einer zufälligen Einnischung fremder brennbarer Stoffe her, welche Arseniksäure reduciren.

Erdmann *) hat das von Breithaupt für Wawellit neu gehaltene Mineral von Langenstriegis, das dieser für einen Zeolith hielt und Striegisan nannte, analysirt. Es war nichts Anderes als Wawellit.

Erdmann macht auf einen Druckfehler aufmerksam, der sich sowohl in meiner Abhandlung über das Löthrohr, als auch in meinem Lehrbuch findet, daß nämlich in der Formel des Wawellits der Wassergehalt zu 36 Atomen angenommen ist. Diese Bemerkung hat ihre Richtigkeit. Indem ich die Veranlassung dazu nachsuchte, ging ich meine Analyse des Wawellits durch, deren Formel sich mit $36H$ endigt, aber als angehörig einer Portion in Verbindung befindlichen Fluoraluminiums, dessen Quantität ich im Wawellit zu 5,19 Proc. gefunden hatte. Nach der Publication dieser Analyse bekam die Gegenwart von Fluor und Chlor in den natürlichen phosphorsauren Salzen, durch Wöhler's und G. Rose's Analysen vom phosphorsauren Blei und phosphorsauren Kalk, eine andere Bedeutung, und hörte auf nur als blofs fremde Einnischung zu erscheinen, indem in den genannten Verbindungen ein Atom Chlorür oder Fluorür mit 3 Atomen eines basischen phosphorsauren Salzes verbunden ist. Bei Berechnung meines Resultats ergab es sich nun, daß, mit Annahme eines ganz geringen Fehlers im Fluorgehalt, die Formel folgendermaassen ausfällt: $AlF^3 + 3Al^4P^3H^{18}$, wodurch sich also eine Ana-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 156.

logie zwischen dem Wawellit und den oben genannten Phosphaten herausstellt.

Schwefels.
Strontian u.
schwefels.
Kalk.

Suckow *) hat eine Krystallvarietät vom schwefelsauren Strontian beschrieben, die bei Dornburg unfern Jena vorkommt; und Neumann **) hat eine Abhandlung über die thermischen, optischen und krystallographischen Axen im Krystallsystem des Gypses mitgetheilt; beide Arbeiter sind von der Natur, daß sich hier kein Auszug daraus machen läßt.

Anhydrit aus
der Luft ge-
fallen.

Hermann **) hat einen Stein untersucht, der in der Gegend von Widdin in Rußland bei einem starken, von Hagel begleiteten Orkan im Mai 1828, vor den Augen des Fürsten Peter Gortschakoff, herunter gefallen sein soll. Er bestand aus wasserfreiem Gyps oder Anhydrit, einem Mineral, welches in keiner größeren Nähe als zu Wieliczka in Polen vorkommen soll. Hermann nimmt an, daß der Stein durch den Sturm von daher geführt worden sei. Die Glaubwürdigkeit dieser Sage muß man auf sich beruhen lassen.

Natürlicher
Alaun, worin
Talkerde u.
Manganoxy-
dul das Kali
vertreten.

Hertzog ***) hat auf einer Reise in Afrika, östlich von der Cap-Colonie, in einer offenen Grotte verschiedene Salze gefunden, die er an die Hrn. Stromeyer und Hausmann in Göttingen schickte, welche dieselben untersucht haben. Eines dieser Salze ist ein strahliger oder sogenannter Federalaun, der nach Stromeyer's Analyse aus 38,398 schwefelsaurer Thonerde, 10,820 schwefelsaurer Talkerde, 4,597 schwefelsaurem Manganoxydul, 45,739 Wasser und 0,205 Chlorkalium (Ver-

*) Poggend. Annal. XXIX. 504.

**) A. a. O. XXVII. 240.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 255.

lust 0,241) besteht. Der grössere Wassergehalt in diesem Salz weist aus, daß es nicht als ein Gemenge von schwefelsaurer Talkerde und Bittersalz betrachtet werden kann, sondern daß es wirklich eine Alaunart ist; die Thonerde darin enthält 3 Mal so viel Sauerstoff, als Talkerde und Manganoxydul zusammen genommen. Er ist also ein Gemenge von $MgS + AlS^3 + 24H$ mit $MnS + AlS^3 + 24H$.

Mit diesem Alaun kam an demselben Orte ein im Bruche stängliches Bittersalz in einem $1\frac{1}{2}$ Zoll mächtigen Lager vor. Aus der Analyse ergab es sich, daß es schwefelsaure Talkerde war, mit dem gewöhnlichen Wassergehalt und mit einer Einmischung von $7\frac{3}{4}$ Procent schwefelsaurem Manganoxydul (letzteres in wasserfreiem Zustand berechnet). Stromeyer hat bei derselben Gelegenheit das Bittersalz von Calatayud in Spanien untersucht, welches ganz reines Salz war, so wie auch das sogenannte Haarsalz von Idria, welches Bittersalz mit ungefähr 1 Procent Eisenvitriol war. Das stalaktische Bittersalz von Neusohl in Ungarn bestand hauptsächlich aus Bittersalz, welches durch $1\frac{1}{4}$ Proc. schwefelsaures Kobaltoxyd rosenroth gefärbt war, und außerdem Spuren von schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisen- und Manganoxydul enthielt.

Natürliches
Bittersalz.

Meyen *) hat aus Chili, aus dem Districte Copiapo, Provinz Coquimbo, ein Salz mitgebracht, welches daselbst in einem anscheinend mächtigen Lager vorkommt. Dieses Salz ist von H. Rose analysirt worden. Es enthält schwefelsaures Eisenoxyd in mehreren Sättigungsgraden.

Natürliches
schwefelsau-
res Eisen-
oxyd.

a) Neutrales. Dieses ist theils in regelmäßigen 6seitigen Prismen mit 6flächiger Zuspitzung

*) Poggend. Annal. XXVII. 309.

und gerade angesetzter Endfläche krystallisirt; theils bildet es eine feinkörnige Masse. Es ist farblos, in Wasser löslich, und enthält: Schwefelsäure 43,55, Eisenoxyd 24,11, Thonerde 0,92, Kalkerde 0,73, Talkerde 0,32, Wasser 30,10, Kieselerde 0,31. Die Analyse des körnigen Salzes stimmt hiermit vollkommen. Hiernach berechnet Rose die Zusammensetzung zu $\text{FeS}^5 + 9\text{H}$. Wiewohl diese Formel vermuthlich ganz richtig ist, so stimmt sie doch nicht vollkommen mit dem Resultat der Analyse, welches Schwefelsäure im Ueberschuß und ungefähr 2 Atome Wasser zu viel gibt.

Rose nimmt im Salz eine Portion freie Schwefelsäure an, was wohl nicht für wahrscheinlich zu halten ist. Dagegen ist es höchst wahrscheinlich, daß das Salz eine Portion schwefelsaures Ammoniak enthalte, welches mit schwefelsaurem Eisenoxyd eine alunartige Verbindung bildet, wodurch sowohl der Ueberschuß der Schwefelsäure, als der des Wassers begreiflich wird, da das Ammoniak mit dem Krystallwasser der Alaunart in dem Wasser eingerechnet ist.

b) Zwei basische Salze. Das eine derselben bedeckt das neutrale Salz. Es besteht aus Körnern, und hat auf der Oberfläche kleine 6seitige Tafeln. Es ist gelb und durchsichtig. Seine Zusammensetzung war: Schwefelsäure 39,60, Eisenoxyd 26,61, Thonerde 1,37, Talkerde 2,64, Wasser 29,67, Kieselerde 1,37. Rose berechnet für dieses Salz die Formel $\text{F}^2\text{S}^5 + 18\text{H}$, wobei die Talkerde als neutrales Bittersalz angenommen ist. Diese Formel ist sehr unwahrscheinlich, um nicht zu sagen unchemisch, und wird außerdem durch das Resultat nicht gerechtfertigt. Der Sauerstoff der Schwefelsäure ist

23,7, der der Talkerde 1,02, gehen also 3,06 vom Sauerstoff der Schwefelsäure für die dem Bittersalz angehörige Schwefelsäure ab, und bleiben 20,64. Der Sauerstoff des Eisenoxyds 8,01 und der der Thonerde 0,91 machen zusammen 8,92; aber $8,92:20,64 = 6:13,78$, also nicht $= 6:15$. Hier ist also ein Ueberschuß von ein wenig Schwefelsäure, was entweder ein Gemenge von zwei Salzen in ungleichen Sättigungsgraden, oder den Verlust einer Basis anzeigt, welche das analytische Resultat nicht angibt. — Das andere basische Salz bildet einen warzenförmigen, schmutzig gelbbraunen Ueberzug, der aus einer Verwebung von excentrischen, zwei bis drei Linien langen, wenig zusammenhängenden Strahlen besteht. Es war zusammengesetzt aus Schwefelsäure 31,73, Eisenoxyd 28,11, Kalkerde 1,91, Talkerde 0,59, Wasser 36,56, Kieselerde 1,43. R o s e berechnet daraus die Formel $2\text{FS}^2 + 21\text{H}$. Das Salz FeS^2 existirt allerdings, und ist mit rothgelber Farbe vollkommen in Wasser löslich. Das von R o s e analysirte natürliche Salz wird von kaltem Wasser zersetzt und setzt basisches schwefelsaures Eisenoxyd ab. Es scheint also ebenfalls ein Gemenge zu sein. Was den sonderbaren Wassergehalt von 21 Atomen betrifft, so erhält man, wenn man bei Berechnung des Resultats 3 Proc. Krystallwasser für Gyps und Bittersalz abzieht, 33,51 Proc. oder 20 Atome Wasser; allein auch dieser Wassergehalt ist unwahrscheinlich. Fügt man diesen Bemerkungen noch hinzu, daß es, wie aus der vorhergehenden Analyse von Stromeyer wahrscheinlich geworden ist, eine alauartige Verbindung von schwefelsaurer Talkerde und schwefelsaurem Eisenoxyd gibt, mit einem grö-

isieren Wassergehalt, als die einfachen Salze aufnehmen, so findet man noch ferner, daß es nicht recht sein könne, das analytische Resultat zu einer Formel zusammenzustellen, woran auch schon im Voraus die ungewöhnliche Beschaffenheit der so berechneten Formeln erinnert.

Schwefelsau-
res Kupfer-
oxyd.

Unter diesen Salzen fand Rose ferner schwefelsaure Thonerde in kleinen, derben Massen, gemengt mit etwas schwefelsaurem Eisenoxyd, und ganz kleine, eingesprengte Krystalle von Kupfervitriol.

Chondroit.

G. Rose *) hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, daß Bournon's Humit, oder der sogenannte gelbe Topas vom Vesuv, Chondroit ist. Dasselbe hat auch Plattner **) durch chemische Versuche bestätigt.

Flussspath.

Richter ***) hat eine Menge sehr interessanter Krystallisations-Verhältnisse von Flussspath beschrieben, wo ungleich gefärbter Flussspath theils Krystalle von derselben Form über einander, theils Krystalle von ungleicher Form, theils nur eine anders gefärbte Contur bildet. So z. B. sitzt ein gefärbtes Octaëder oder Rhomboidal-Dodecaëder in einem farblosen Würfel u. s. w.

Ueberreste
organischer
Stoffe.
Petroleum
in Steinkoh-
len.

Reichenbach †) bekam, als er 50 Kilogrammen Steinkohlen von Oslawann, 2 Meilen westlich von Brünn, mit Wasser destillirte, 150 Grammen Petroleum, ganz analog dem von Amiano, welches Saussure beschrieben hat. Reichenbach zieht

*) Elemente der Krystallogr. pag. 158.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 7.

***) Baumgartner's Zeitschrift, II. 111.

†) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 19.

hieraus den Schluss, daß das Petroleum ein etwas verändertes flüchtiges Oel sei, welches der Vegetation angehört habe, woraus die Steinkohlen entstanden seien, und da er der Meinung ist, daß diese Vegetation aus Coniferen bestanden habe, so nimmt er an, daß das Petroleum nichts weiter als das Terpenhinöl der Pinusarten der untergegangenen Schöpfung sei. Dieser Schluss ist doch etwas zu vor-
eilig. Zwar hat man schon längst vermuthet, daß das Petroleum zugleich mit den Steinkohlen gebildet, und gleich diesen ein Product der Umsetzung der vegetabilischen Grundstoffe sei, vor sich gegangen unter einem Zerstörungsprozesse, der von denen, welche in Berührung mit der Luft statt finden, verschieden sei. Allein man hatte früher noch kein Petroleum in den Steinkohlen gefunden, und in dieser Hinsicht ist Reichenbach's Beobachtung von großem Werth; aber die Gegenwart von Petroleum mußte in vielen Steinkohlenlagern nachgewiesen werden, damit man nicht zu der Vermuthung veranlaßt würde, daß Petroleum, gleich wie in andern Lagern des Flötzgebirges, auch zuweilen in ein Steinkohlenlager eingedrungen sei. In Schweden haben wir eine Petroleum-Quelle am Osmundsberg, in einer reinen Uebergangsgegend, gehabt; Tilas *) sammelte daselbst Petroleum, und hier konnte es wohl nicht aus Pflanzenstoffen von Steinkohlenlagern abstammen.

Blei **) hat die Braunkohle (Lignit) von Braunkohle. Preuslitz, im Herzogthume Anhalt-Cöthen, untersucht. Wasser zog aus 1000 Th. 8 Th. braunes, bit-

*) Kongl. Vet. Acad. Handlingar, 1740. pag. 220.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 129.

teres Extract, mit Chlornatrium, Chlorcalcium und schwefelsaurem Kalk aus. Aether zog 45 Th. einer wachsartigen, hellgelben Substanz aus, die auch in Alkohol und fetten und flüchtigen Oelen löslich war. Alkohol zog 50 Theile eines grünbraunen, schmierigen Fettes aus, welches nicht von kaustischem Kali gelöst wurde. Bei der trocknen Destillation gaben sie ein Ammoniaksalz, Brandextract mit einem alkalischen Liquidum, Brandharz und Brandöl, aus welchem letzteren Kreosot und ein hellgelbes, flüchtiges Oel, ähnlich dem Petroleum, ausgezogen werden konnte.

Erdharz, genannt
Ozokerit.

Glocker *) hat eine Art Erdharz beschrieben, die von Meyer bei Slanik, im Buchauer District in der Moldau, gefunden worden ist, und daselbst in derben Massen von ziemlicher Größe vorkommt. Es ist gelblichbraun, durchscheinend, riecht schwach nach Erdpech, und erweicht durch die Wärme der Hand, so daß es wie Wachs kneubar ist. Daher der Name Ozokerit (von *οζελν* riechen und *ωσπος* Wachs). Sein spec. Gewicht ist 0,955. Es ist leicht schmelzbar, riecht dabei stärker und erstarrt beim Erkalten; angezündet, verbrennt es mit klarer, leuchtender Flamme ohne Rückstand. Von Wasser oder Säuren wird es nicht angegriffen; Alkohol löst im Kochen nur wenig davon auf. Von Aether und von Terpenthinöl wird es mit gelber Farbe aufgelöst. Dieses natürliche Erdharz soll schon seit 15 Jahren von den Bauern in der Moldau zu Lichtern angewendet worden sein, die vortrefflich brennen und beim Ausblasen einen angenehmen Geruch geben,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 215.

Nach einem Zeitungsartikel aus Moskau vom 11. April 1832 *) fiel in diesem Jahr zu Ende März, zugleich mit Schnee, 13 Werst von der Stadt Wolokalamsk, auf den Feldern des Dorfes Kurianowa, eine brennbare, gelbliche, schneeähnliche Materie, welche die Erde in einer Ausdehnung von 80 bis 100 Quadrat-Ruthen, und in einer Dicke von 1 bis 2 und mehreren Zollen bedeckte. Das Ansehen und die Eigenschaften dieser Materie gleichen vollkommen denen der Baumwolle; aber in einem Glasgefäße verwahrt, schmolz sie zu einer harzähnlichen Masse zusammen. Diese Substanz ist von Hermann untersucht worden, der fand, daß sie eine eigenthümliche fette Substanz war, die er Uran-Elain nannte (mit größerem Recht hätte sie den Namen Uranstearin verdient, da sie talgartige Consistenz besaß). Sie war eine durchsichtige, reingelbe, elastische Masse von schwach ranzigem Geruch, 1,10 spec. Gewicht, und verbrannte mit einer klaren blauen Flamme und Oelgeruch. Sie hatte keinen Geschmack. Sie schmolz in kochendem Wasser. Bei der Destillation gab sie eine Spur von flüchtigem Oel, bei stärkerer Hitze die gewöhnlichen Producte stickstofffreier Substanzen. In Wasser und in kaltem Alkohol war sie unlöslich; in kochendem Alkohol löste sie sich auf, woraus sie sich beim Erkalten in Gestalt eines zähen Oels wieder abschied. Löslich in Terpenthinöl. Von kaustischem Kali wurde sie verseift; Säuren schieden nachher aus der Masse ein schmieriges Gemenge von fetten Säuren ab, von denen eine krystallisirbar war und mit Natron ein in Prismen krystalli-

Uranelain,
mit Schnee
aus der
Atmosphäre
gefallen.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 566.

sirendes Salz gab. Dieses Fett war zusammengesetzt aus 61,5 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 31,5 Sauerstoff $\equiv \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4$. Dieses Fett würde hier nach mehr als doppelt so viel Sauerstoff enthalten, als das sauerstoffreichste der bis jetzt analysirten fetten Oele.

Pflanzenchemie.

Weiter unten werde ich noch näher einer, von *Pflanzenphysiologie. Vegetationsprozess.* Biot aufgefundenen Methode erwähnen, um vermittlest des Durchganges von polarisirtem Licht durch Auflösungen von Pflanzenstoffen die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser der gewöhnlichsten Bestandtheile der Pflanzensäfte, wie z. B. Rohrzucker, Traubenzucker, Stärkegummi, gewöhnliches Gummi, zu entdecken. Diese Methode hat Biot *) anzuwenden gesucht, um die Beschaffenheit der Pflanzensäfte von einer gewissen Pflanze von deren ersten Entstehung an bis zur Zeit ihrer Reife zu studiren. Er machte seine Beobachtungen an Pflanzen von Roggen und von Gerste. In Betreff der erhaltenen Resultate verweise ich auf seine Arbeit; zufolge der grossen Unvollkommenheit der Untersuchungsmethode, für den Zweck, wozu sie angewandt wurde, fehlt ihnen diejenige Sicherheit, welche einer solchen Forschung den eigentlichen Werth gibt.

Bei Untersuchungen, um zu bestimmen, in welcher Art bei den Prozessen des Pflanzenlebens die Elektricität mitwirkend sei, hat Becquerel **) durch einige hydroelektrische Versuche die Vorgänge in den Röhrchen der Pflanzen zu versinnlichen gesucht, allein auf eine Weise, die den Leser noch keinesweges befriedigt. Aus der Thatsache, dass sich bei der Oxydation in offener Luft öfters Am- Entwicklung von Essigsäure beim Keimen der Samen und beim Vegetationsprozess.

*) Journ. de Ch. Med. IX. 355. 685.

**) Annales de Chimie et de Ph. LII. 240.

moniak bildet, will er schliessen, dafs dies auch bei der im Pflanzenprozeß auf der Oberfläche der Pflanzen vor sich gehenden Oxydation vor sich gehe, wobei das sich bildende Ammoniak von der Pflanze aufgenommen, darin zersetzt, und auf diese Weise die Quelle des Stickstoffs der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen werde; eine Vermuthung, welche, obgleich noch durch keinen Versuch unterstützt, doch nicht ohne alle Wahrscheinlichkeit ist. Ferner hat er gezeigt, dafs sich während des Vegetationsprozesses Essigsäure entwickelt. Er liefs Samen in Weingläsern keimen, auf deren inneren Seite er einen Streifen von Lackmuspapier befestigt hatte; dieses wurde dann geröthet, und zwar oft in ganz kurzer Zeit. Er nahm dazu Samen verschiedener Art. Am stärksten und schnellsten fand die Entwicklung von freier Säure statt, wenn Samen von Cruciferen, z. B. Rüben, Kohl u. dergl., keimten, und als er in das Gefäß fein geriebenes feuchtes Bleioxyd stellte, welches die entwickelte Säure aufnehmen konnte, und dieselbe nachher mit Schwefelsäure austrieb, so fand es sich, dafs sie Essigsäure war. Eine gleiche Entwicklung von freier Säure, eine Art luftförmiger Excretion, fand er auf analoge Weise bei dem Auswachsen von Blumenzwiebeln, bei der Blatt-Entwicklung verschiedener Bäume. Dafs die Säure nicht Kohlensäure war, ging daraus hervor, dafs das Lackmuspapier selbst nach gelindem Erwärmen die rothe Farbe behielt. Diese excretionsartige Entwicklung von Essigsäure bei dem Vegetationsprozeß ist auch durch Edwards *) bestätigt worden.

*) Journ. de Ch. med. IX. 357.

Hermbstädt *), den die Wissenschaft nun ^{Essigsäure, Bestandtheil von lebenden Pflanzen.} verloren hat, suchte durch Versuche die Gegenwart von freier Essigsäure in dem Saft frischer Pflanzen und mehrerer saurer Früchte nachzuweisen. Er destillirte die frisch abgebrochenen Pflanzen, mit Stielen, Blättern und Blüthen, mit Wasser, und bekam ein saures Destillat, welches, mit Kali neutralisirt, essigsaures Kali gab, aus dem sich mit Schwefelsäure concentrirte Essigsäure entwickeln liefs. Dasselbe war mit dem Saft von Himbeeren, Trauben, Erdbeeren, Berberizen, Kirschen, und von allen mit den Beeren von *Rhus Typhinum* der Fall. Auch fand er freie Essigsäure in dem im Frühling aufsteigenden Saft der Eichen, Buchen, Eschen und Ulmen, weniger in dem der Birken und Aborn. Freie Essigsäure ist ausserdem, fügt er hinzu, im Thierreich vor allen im Harn enthalten. — Die gänzliche Unrichtigkeit dieser letzteren Behauptung habe ich indessen schon vor längerer Zeit erwiesen, und wenn der vegetabilische Theil von Hermbstädt's Untersuchung nicht zuverlässiger als das letztgenannte ist, so müssen jene Angaben erst durch Andere bestätigt werden, um für richtig gelten zu können.

Im Thierreich finden wir als gewöhnliches Ver- ^{Excretion der Pflanzen.} hältnifs, dafs von den Stoffen, welche die Nahrung der Thiere ausmachen, ein Theil zum Behuf des Körpers verwendet, und ein anderer Theil durch Excretionen ausgeleert wird. Seitdem man weifs, dafs die Wurzeln der Pflanzen alle sie umgebenden löslichen Substanzen aufsaugen, und also fremde, für das Pflanzenleben ganz untaugliche Materien in sie hineingelangen können, so enthält die Vorstellung,

*) Pharm. Central-Blatt 1833, p. 585.

dafs auch in den Prozessen des Pflanzenlebens Excretionen statt finden, keine so grofse Unwahrscheinlichkeit. Hierunter verstehe ich aber nicht, wie unsere poëtischen Pflanzenphysiologen, die Vergleichung der Thauperlen mit dem Schweifs der Thiere, und die Vergleichung des Wassers in den Blasen von *Nepenthes Destillatoria* mit dem Harn der Thiere. Decandolle, der Schöpfer einer neuen Morgen-dämmerung in der Pflanzenphysiologie, dessen verdienstvolle Arbeit in dieser verwickelten Wissenschaft von der Royal Society in London mit einer der beiden königlichen goldenen Medaillen für 1833 belohnt worden ist, hat bewiesen, dafs die Pflanzen wirklich durch die Wurzeln die für sie untauglichen Stoffe, welche in ihren Flüssigkeiten herumgeführt worden sind, excerniren, dafs diese Stoffe dann, als für sie selbst untauglich, in der Erde bleiben, bis ein Verwesungs-Prozefs sie umgeschaffen hat, dafs sie aber auch oft von anderen Pflanzen mit Vortheil verbraucht werden. Daher die Erfahrung der Landwirthe, dafs man nicht mit Vortheil zweimal nach einander auf demselben Boden dieselbe Getreideart erntet, und dafs der Wechsel beim Ackerbau so vortheilhafte Resultate liefert; und dies auch der Grund, warum gewisse Pflanzen besser neben gewissen anderen, als auf anderen Stellen, gedeihen. Ueber diese Verhältnisse, deren genauere Ermittlung für den rationellen Landwirth von Wichtigkeit ist, hat Macaire *) verschiedene, aufklärende Untersuchungen angestellt. Er liefs einige starke Pflanzen von *Chondrilla muralis*, deren Wurzeln er durch Waschen sehr sorgfältig gereinigt hatte, 8 Tage lang in Wasser wachsen; während dieser Zeit hatte das

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 225.

Wasser allmählig eine gelbliche Farbe, einen opiumartigen Geruch, einen herben Geschmack, und die Eigenschaft, basisches essigsaures Bleioxyd zu fällen und die Leimauflösung zu trüben, bekommen; die Pflanze fing allmählig an, in diesem Wasser abzunehmen, und es mußte umgewechselt werden. Nun nahm er andere Exemplare von derselben Pflanze, schnitt sie an der Wurzel ab, und liefs die Wurzel in einem, und die Stengel in einem anderen Glase mit Wasser stehen. Die letzteren wuchsen und blühten; allein in dem Wasser von keinem der Gläser waren die Substanzen aufzufinden, welche die ganze Pflanze beim ersten Versuche ausgesondert hatte, zum Beweise, daß dazu ein organischer Prozeß erfordert wurde, und daß es nicht eine bloße Ausziehung der Bestandtheile der Pflanze durch das angewandte Wasser war. Bei einer ganzen Pflanze von *Phaseolus vulgaris*, die bei Tage in einem, und bei Nacht in einem anderen Gefäße vegetiren gelassen wurde, ergab es sich, daß die Excretion sowohl bei Tage als bei Nacht statt fand, daß sie aber bei Nacht bei weitem stärker war. Sogar wurde die Excretion vermehrt, wenn die Pflanze am Tage in einem dunkeln Raume stand. Das Wasser bekam eine gelbe Farbe, und neue Pflanzen vegetirten nicht mehr darin; wurde aber die ganze Pflanze von Gerste oder Weizen in dasselbe Wasser gestellt, so gedeihten sie stark darin, und absorbirten allmählig die gelbfärbende Substanz aus der Flüssigkeit, die alsdann farblos wurde. Eine andere Pflanze, *Mercurialis annua*, liefs er mit einem Theil der Wurzelfasern einerseits in einer schwachen Auflösung von Bleizucker, andererseits in Kalkwasser, und mit dem übrigen Theil in reinem Wasser stehen. Nachdem die Pflanze auf diese Weise

einige Tage vegetirt hatte, fand er in diesem Wasser bei dem einen Versuche Bleisalz, und bei dem anderen Kalksalz excernirt. Und als er eine Pflanze zuerst in Wasser, welches ein wenig Bleizucker aufgelöst enthielt, vegetiren liefs, sie dann herausnahm, wohl abwusch und nun in reinem Wasser vegetiren liefs, so dauerte es nicht lange und sie hatte im letzteren Bleisalz ausgesondert. In Wasser aufgelöste Substanzen, die mittelst eines Pinsels sowohl auf die obere als untere Seite der Blätter aufgestrichen wurden, fanden sich nicht in dem Wasser wieder, womit die Wurzeln umgeben waren.

Stickstoff in
Samen.

Gay-Lussac *) hat die trocknen Samen von einer Menge verschiedener Pflanzen destillirt, und in dem dabei erhaltenen brenzlichen, wasserhaltigen Liquidum stets Ammoniaksalze gefunden, woraus er den Schluss zieht, dafs alle Samen Stickstoff enthalten. Diefs läfst sich jedoch mit gleicher Sicherheit von jedem anderen ganzen Pflanzentheile behaupten, indem alle Pflanzeneiweifs enthalten. Getrennte und gereinigte Pflanzenstoffe, wie Zucker, Stärke, gut ausgewaschene Holzfaser, geben gewifs kein Ammoniak unter den Destillationsproducten. Allein sobald man gewisse Theile, wie z. B. Blätter, Stengel, Samen, destillirt, so liefert das Eiweifs, welches sie als niemals fehlenden Bestandtheil enthalten, Ammoniak, wiewohl gewöhnlich mit Essigsäure übersättigt. Samen geben mehr, weil sie eine verhältnismäfsig gröfsere Menge von Eiweifs, und dazu nicht selten auch Pflanzenleim enthalten.

Bestimmung
des Stickstoff-
gehalts bei
organ. Analy-
sen.

Henry **) hat verschiedene Versuche zu Gunsten seiner Methode, den Stickstoffgehalt bei der

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 110.

**) Journ. de Pharm. XIX. 16.

Analyse organischer Stoffe zu bestimmen, angeführt. Diese Methode besteht darin, daß die Röhre, in welcher der organische Körper verbrannt wird, nach Einfüllung des Kupferoxyd-Gemenges, mit reinem Kohlensäuregas gefüllt wird. Vor das Kupferoxyd-Gemenge werden zuerst Kupferspähe, und vor diese Schwefelbarium, entweder allein oder mit Schwefelnatrium gemengt, gelegt. Dieses Schwefelmetall reducirt vollständig das etwa gebildete Stickoxyd, so daß bloß Stickgas erhalten wird, welches man nach der Absorption des Kohlensäuregases nur noch mit Genauigkeit zu messen hat. Es versteht sich von selbst, daß das nach beendigter Operation im Apparat befindliche Stickgas ebenfalls durch Kohlensäuregas ausgetrieben wird. Bei den Versuchen, die er zur Bestimmung des Stickstoffgehalts des Harnstoffs, des Quecksilbercyanids und einiger salpetersaurer Metallalze anstellte, bekam er den Stickstoffgehalt richtig bis zu einem Procent von der berechneten Stickstoffquantität. Eine im Ganzen ähnliche Methode ist von Dumas angewendet worden (siehe weiter unten Indigo).

Von Liebig *) sind folgende Methoden zur Gewinnung der Aepfelsäure aus Vogelbeeren angegeben worden: 1) Man preßt die gefrorenen Vogelbeeren aus, kocht den Saft auf und filtrirt, versetzt ihn so lange mit kohlensaurem Kali, bis er schwarzgrün zu werden anfängt, fällt ihn mit salpetersaurem Bleioxyd, und läßt den käseartigen Niederschlag einige Tage lang unter der Flüssigkeit liegen, während dessen er sich in eine aus hellgelben Nadeln bestehende Masse verwandelt. Auch kann man, ohne vorhergehende Sättigung mit Alkali,

Pflanzensäuren.
Aepfelsäure.

*) Annalen der Pharmacie, V. 141.

mit essigsaurem Bleioxyd fällen, und von dem Niederschlag, nachdem er krystallinisch geworden ist, eine schleimige, flockige Substanz abspühlen, die aus einer Verbindung von Bleioxyd mit dem Farbstoff des Saftes besteht, und sich leicht von den Krystallnadeln abspühlen läßt. Das noch unreine äpfelsaure Bleioxyd zersetzt man im Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; die Zersetzung ist beendet, wenn das Bleisalz seine körnige Beschaffenheit verloren hat. Die Masse enthält nun Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Farbstoff, Pflanzenschleim, gemengt mit schwefelsaurem Bleioxyd; man setzt nun so lange von einer Auflösung von Schwefelbarium hinzu, bis die Schwefelsäure niedergeschlagen, und ein guter Theil des schwefelsauren Bleioxyds in Schwefelblei verwandelt ist, welches letztere hierbei in stärkerem Grade als Kohle auf die Flüssigkeit entfärbend wirkt. Man filtrirt die nun ziemlich farblose Flüssigkeit ab, und sättigt sie zuerst, aber nicht ganz, mit Schwefelbarium, und nachher mit kohlensaurem Baryt. Dabei schlägt sich ein körniges Barytsalz nieder, welches weinsaurer oder citronensaurer Baryt ist. Die klare Lösung von äpfelsaurem Baryt wird mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis die Baryterde gerade ausgefällt ist, und die Flüssigkeit dann verdunstet. Auch kann man ein wenig äpfelsauren Baryt unzersetzt lassen, abdampfen und die reine Säure mit Alkohol ausziehen, welcher das Barytsalz zurückläßt.

2) Das unreine äpfelsaure Blei wird mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in zwei gleiche Hälften getheilt, von denen die eine mit Ammoniak gerade neutralisirt, und dann zu der anderen gemischt wird.

Beim Verdunsten bis zur Krystallisation gibt die rothe Flüssigkeit ganz reines, saures, äpfelsaures Ammoniak in schönen Krystallen, die man noch einmal umkrystallisirt. Dieses Salz wird in Wasser aufgelöst, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Die auf diese Weise gereinigte Aepfelsäure ist es, welche Liebig mit der Citronensäure isomerisch fand, deren Atomgewicht und Sättigungsverhältniß sie hat. (Vergl. Jahresbericht 1834, p. 225.)

Liebig hat folgende äpfelsaure Salze untersucht: *Aepfelsaures Silberoxyd* erhält man in Gestalt eines weissen körnigen Niederschlags, bei Vermischung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit saurem äpfelsauren Ammoniak. Bei starkem Trocknen wird es gelb. Es enthält kein Krystallwasser, und wird im Glühen unter geringem Aufblähen und mit Zurücklassung von weissem metallischen Silber zersetzt. Citronensaures Silberoxyd dagegen, welches vollkommen dieselbe Zusammensetzung hat, wird mit einer Art Verpuffung zersetzt, wobei sich der Tiegel mit voluminösen, leichten Flocken von metallischem Silber anfüllt, deren theilweises Herauswerfen aus dem Tiegel selten zu verhindern ist. *Aepfelsaures Zinkoxyd* enthält drei Atome Wasser, welches bei $+ 100$ bis 120° wegeht. *Aepfelsaure Talkerde* krystallisirt, verwittert in der Luft und verliert bei $+ 100^{\circ}$ bis 150° 29,5 bis 30 Procent Wasser, behält aber noch eine Portion zurück, die nicht bei der Temperatur einer concentrirten kochenden Lösung ausgetrieben werden kann. Dieses Salz enthält 37,5 Procent Wasser, oder 5 Atome, wovon 4 Atome abscheidbar, das 5te aber nicht abscheidbar ist. *Aepfelsaure Baryt-*

erde setzt sich aus einer etwas säuerlichen Lösung beim Abdampfen in Gestalt einer weissen, nicht krystallinischen Kruste ab, und ist in kaltem und kochendem Wasser vollkommen unlöslich. Das Salz enthält kein Wasser. Es hat die Eigenthümlichkeit, dafs es von einem ganz geringen Ueberschufs von Aepfelsäure oder von Salpetersäure aufgelöst wird, und auch aufgelöst bleibt, wenn die Säure mit Ammoniak oder Barytwasser gesättigt wird. Beim Abdampfen setzen sich aus der sauren Auflösung zuletzt, nach dem neutralen Salz, Häute von einem in Wasser löslichen sauren Salz ab.

Künstliche
Aepfelsäure.

Im vorigen Jahresh., p. 226., führte ich an, dafs Guerin Vary die künstliche Aepfelsäure untersucht, und sie für eine eigene Säure erkannt habe, dafs aber seine Versuche die Ansicht, die er zu widerlegen suchte, eher zu bestätigen schienen. Er hat nun das Einzelne seiner Arbeit mitgetheilt *), die von gleicher Art ist, wie seine Arbeit über die Gummiarten (Jahresh. 1834, p. 276.). Nach seiner Analyse besteht die Säure aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 31,35 | 4 | 32,42 |
| Wasserstoff | 4,08 | 6 | 3,96 |
| Sauerstoff | 64,57 | 6 | 63,62. |

Und da dies durch 2 Atome Oxalsäure und 6 Atome Wasserstoff vorgestellt werden kann, so nennt er seine neue Säure *acide oxalhydrique*. Der hauptsächlichste Beweis für die Verschiedenheit zwischen dieser Säure und der Aepfelsäure soll nun in dieser Zusammensetzung liegen; allein bei einem solchen Analytiker, wie sich Guerin Vary bei seinen Versuchen über Gummi gezeigt hat, beweisen diese Zahlen durchaus nichts. Wäre der Koh-

*) Journ. de Chimie medicale, IX. 412.

lenstoffgehalt zu einer anderen Atomzahl, als er in der Aepfelsäure enthalten ist, ausgefallen, so hätte etwas daraus vermuthet werden können; nun ist er aber ganz derselbe, nämlich 4 Atome auf 1 Atom Basis. Wie die anderen durch Wasser verändert werden können, ist bekannt. Diese Säure, von der man früher glaubte, sie unterscheide sich dadurch von der Aepfelsäure, daß sie nicht krystallisire, hat zufolge der Versuche von Guerin Vary, außer ihrem übrigen Verhalten, auch noch das mit der Aepfelsäure gemein, daß sie in Krystallen anschießt, wenn man ihre syrupdicke Auflösung in Ruhe stehen läßt. Indessen bestimmte er den Wassergehalt mit dem Syrup und nicht mit den Krystallen, und bekam dadurch das Resultat, daß der Syrup aus 2 Atomen wasserfreier Säure und 1 Atom Wasser bestehe. Die ganze übrige Beschreibung von dieser Säure, wie z. B. die Salze mit Zinkoxyd, Bleioxyd und Ammoniak, paßt so ganz auf die Aepfelsäure, daß man sich nur schwer der Vermuthung enthalten kann, Scheele habe sich keinesweges in der Natur dieser von ihm entdeckten Säure geirrt, indem wohl die kleinen Verschiedenheiten in einer unvollständigen Reinigung der Säure von fremden Einnengungen ihren Grund haben können. Jedenfalls wäre erst eine neue und besser ausgeführte Untersuchung erforderlich, um zu entscheiden, daß diese Säure keine Aepfelsäure ist. — Als eine Probe von der Genauigkeit in den Angaben dieses Chemikers mag noch Folgendes angeführt werden: »Berzelius,« sagt er, »gibt an, daß man mit Zucker und Salpetersäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur Aepfelsäure bekomme.« Er erklärt, den Versuch mehrere Male wiederholt zu haben, ohne die von mir erwähnte Säure zu erhalten, und führt dies sogar als eines der Hauptresultate seiner Arbeit an.

In der von ihm citirten Angabe von mir steht ganz einfach die von Scheele gegebene Vorschrift, den Zucker mit der Säure zu digeriren, bis die Masse gelb wird. Es scheint demnach zweifelhaft zu sein, ob Guerin Vary den Unterschied in der Bedeutung zwischen Maceriren und Digeriren gekannt habe.

Brenzliche
Citronen-
säure u. deren
Bleisalz.

Dumas *) hat die brenzliche Citronensäure untersucht. Er fand, daß sich bei der Destillation der Citronensäure nichts Anderes bildet, als eine Flüssigkeit, welche die neu gebildete Säure enthält, und ein ölarziges Liquidum, welches von Wasser theilweise zu brenzlicher Citronensäure aufgelöst wird, und bei der Behandlung mit Basen sich in diese Säure und Wasser verwandelt. In der Retorte bleibt eine geringe Spur von Kohle zurück, und außerdem entweicht mit den Destillationsproducten ein dem Essiggeist nicht unähnlicher, spirituöser Körper. Dumas hat das Bleisalz von dieser Säure analysirt. Es wurde auf folgende Weise bereitet: die von reiner Citronensäure durch Destillation erhaltene Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Blutlaugenkohle entfärbt. Die farblose Flüssigkeit wurde erhitzt und eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd hineingetropft, mit der Vorsicht, daß zuletzt noch etwas brenzcitronensaures Natron unzersetzt blieb. Auf diese Weise wird ein schwerer, körniger Niederschlag erhalten, der leicht auszuwaschen ist. Das Salz bleibt indessen in Wasser etwas auflöslich, wie lange man auch waschen mag. Dumas führt Versuche an, die zeigen, daß sich durch das Auswaschen die Menge der Basis nicht vermehrt, daß also

*) Ann. de Ch. et de Ph. LII. 295.

die Auflöslichkeit nicht in einer der Bestandtheile des Salzes beruht, wie es mit dem citronensauren Bleioxyd der Fall ist. Das Salz wurde bei $+180^{\circ}$ im luftleeren Raume getrocknet. Es wurde nach einer Methode analysirt, die vielleicht in äußerst geschickten Händen ein richtiges Resultat geben kann, im Allgemeinen aber nicht zu empfehlen sein möchte. Auf einer kleinen dünnen Schale von Platin wurde das abgewogene Salz mit Schwefelsäure durchtränkt, und dann mittelst des Löthrohrs die Flamme einer Spirituslampe auf die Oberfläche geblasen, bis zuletzt nur schwefelsaures Bleioxyd übrig blieb, welches von Außen durchgeglüht, dann nochmals mit Schwefelsäure behandelt und wieder erhitzt wurde. Auch variirte das Maximum und Minimum bei fünf Versuchen mit 0,8 eines Procents. Die Säure war zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 54,30 | 5 | 54,07 |
| Wasserstoff | 3,63 | 4 | 3,53 |
| Sauerstoff | 42,07 | 3 | 42,40. |

Ihr Atomgewicht ist 707,15, und ihre Sättigungscapacität 14,133 oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Dumas bereitete außerdem ein zweifach brenz-citronensaures Salz durch Auflösen des neutralen in der Säure und Abdampfen zur Krystallisation. Es bildete kleine, gelbliche Krystalle. Es bestand aus 1 Atom Bleioxyd, 2 Atomen Säure und 1 Atom Wasser; auch wurden bei seiner Verbrennung die entsprechenden Mengen von Kohlensäure und Wasser erhalten.

Pelouze und Jules Gay-Lussac *) haben ^{Nancysäure u.} die, zuerst von Braconnot beschriebene, soge- ^{Milchsäure} ^{identisch.}

*) Ann. de Ch. et de Ph. LII. 410.

nannte Nancysäure, die aus sauer gewordenem Reisswasser oder Runkelrübensaft erhalten wird, einer vollständigen und gut ausgeführten Untersuchung unterworfen, wodurch es sich herausgestellt hat, daß diese Säure und die im lebenden thierischen Körper so allgemein vorkommende Milchsäure einerlei Säuren sind. Ihr Verfahren gründet sich auf die von Mitscherlich *) angegebene Reinigungsweise dieser Säure. Die Bereitungsart ist folgende: Den ausgepressten Runkelrübensaft läßt man in einem geeigneten Gefäße bei einer Temperatur zwischen $+25^{\circ}$ und 30° einige Monate lang gähren und sauer werden. Er geräth alsdann in die sogenannte schleimige Gährung (*Fermentation visqueuse*), wobei sich nicht allein Kohlensäuregas, sondern auch Wasserstoffgas entwickelt. Die Beendigung der Gährung erkennt man an dem Verschwinden der schleimigen Beschaffenheit und der Klärung der Flüssigkeit. Man gießt sie ab und verdunstet sie zum Syrup, wobei man findet, daß nach dem Erkalten die Masse mit Krystallen von Mannazucker und wahrscheinlich auch etwas Traubenzucker durchweht ist. Man behandelt den Syrup mit Alkohol, welcher den Mannazucker nebst einigen anderen Substanzen ungelöst läßt. Der Alkohol wird im Wasserbad abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, wobei noch ferner fremde Substanzen sich abscheiden, und die klare Lösung mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt, welches aus der sauern Flüssigkeit eine neue und größere Portion fremder Substanz, als der Alkohol abschied, niederschlägt. Die Auflösung des Zinksalzes wird nun zur Krystallisation verdunstet, das Salz wieder aufgelöst, die Auflösung mit Thier-

*) Jahresb. 1833, p. 321.

kohle behandelt, und wieder abgedampft, worauf sie ein vollkommen farbloses, krystallisirtes Salz gibt, von dem mit Alkohol die Mutterlauge abgewaschen wird. Dieses Salz wird in Wasser gelöst, das Zinkoxyd so genau wie möglich mit Barythydrat, und die letzten Antheile mit Barytwasser ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Baryterde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, die freie Milchsäure im luftleeren Raume abgedampft und der Rückstand in Aether aufgelöst, welcher noch einige Flocken fremder Materie abscheidet. Nach Verdunstung des Aethers bleibt die Säure farblos und syrupförmig zurück.

Ist die erhaltene Säure noch gefärbt, was jedoch nicht der Fall ist, wenn man nicht auch die letzten, etwas gefärbten Anschüsse von Zinksalz angewendet hat, so wird sie mit Kalkhydrat gesättigt und die Lösung mit Blutlaugenkohle gekocht, zur Krystallisation verdunstet, das Salz in kochendem Alkohol aufgelöst, krystallisiren gelassen, dann in Wasser gelöst und mit der berechneten und abgewogenen Quantität von Oxalsäure zersetzt, worauf die Säure durch Abdampfung erhalten wird.

Aus sauren Molken erhält man die Säure ganz auf dieselbe Art, und in ihrem Verhalten ganz identisch mit der aus dem Runkelrübensaft.

Die Eigenschaften dieser Säure sind folgende: Im luftleeren Raume concentrirt, bis sie kein Wasser mehr verliert, ist sie ein syrupdickes, farbloses Liquidum von 1,215 spec. Gewicht bei $+20^{\circ},5$, ohne Geruch, von scharf saurem Geschmack, aus der Luft Wasser anziehend, mit Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar, und auflöslich in Aether, jedoch nur in einem gewissen Verhältniss. Langsam in einem Destillationsgefäße erhitzt,

wird sie zuerst flüssiger, färbt sich dann, und gibt hernach eine bedeutende Menge eines weissen Sublimats. Ausserdem geht ein Essigsäure enthaltendes Liquidum über, es entwickeln sich brennbare Gase, und in der Retorte bleibt Kohle. Weiter unten werden wir auf das krystallisirte Sublimat zurückkommen. — Die Milchsäure treibt die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus, selbst wenn sie verdünnt destillirt werden. In einer concentrirten Lösung sowohl von essigsaurem Zinkoxyd als von essigsaurer Talkerde, bildet concentrirte Milchsäure einen körnigen Niederschlag, und die Flüssigkeit bekommt den Geruch nach Essigsäure. Mit Salpetersäure digerirt, gibt sie Oxalsäure. Sie löst die mit Ammoniak gefällte basische phosphorsaure Kalkerde sehr leicht auf, woraus die Aufgelöstheit dieses Erdsalzes in der Milch und im Harn erklärbar ist. Sie coagulirt Eiweiss. Sie kann bis zu einer gewissen Proportion mit kalter Milch vermischt werden, ohne dieselbe gerinnen zu machen; wird aber die Milch alsdann erhitzt, so gerinnt sie gerade so, wie wenn in der Milch diese Säure von selbst sich zu bilden anfängt. Ihre Salze mit Zinkoxyd, Kupferoxyd und Kalkerde, bei $+120^{\circ}$ getrocknet, wurden mit Kupferoxyd verbrannt, und gaben folgende gleichförmige Resultate, übereinstimmend mit dem von Mitscherlich und Liebig erhaltenen (Jahresb. 1834, p. 383.):

| | Zinksalz. | Desgl. | Kalks. | Kupfers. | At. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|--------|----------|-----|------------|
| Kohlenstoff | 44,64 | 45,50 | 44,59 | 45,05 | 6 | 45,558 |
| Wasserstoff | 6,36 | 6,32 | 6,38 | 6,25 | 10 | 6,040 |
| Sauerstoff | 49,00 | 48,18 | 49,03 | 48,70 | 5 | 48,402. |

Ihr Atom, $C^6 H^{10} O^5 = \bar{L}$, wiegt 1033,023, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{2}$ von ihrem Sauerstoffgehalt = 9,68. Die syrupdicke Säure, die im
luft-

luftleeren Raume kein Wasser mehr verlor, hatte, nach einem Verbrennungsversuche, die Zusammensetzung $C^6 H^{12} O^6 = L\bar{H}$, und ist also wasserhaltige Milchsäure.

Das von der Milchsäure erhaltene Sublimat wurde ausgepresst, um es von dem mitfolgenden sauer riechenden Liquidum zu befreien, und dann in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten setzte es sich daraus in schneeweissen rhomboïdalen Tafeln ab, die keinen Geruch und einen schwach sauren Geschmack haben. Diese Substanz schmilzt bei $+107^\circ$ und sublimirt sich bei $+250^\circ$ unverändert und ohne Rückstand, wenn nicht die Hitze gar zu hoch wird. Beim Erkalten krystallisirt die geschmolzene Masse sehr regelmäfsig. In Wasser ist sie sehr schwer löslich; nachdem sie aber darin aufgelöst worden ist, erhält man sie nach dem Abdampfen nicht wieder, sondern man erhält statt dessen Milchsäure mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften und auch absolut dieselben Salze bildend. Bei der Analyse mit Kupferoxyd wurde constant das Resultat erhalten, dafs die Säure aus $C^6 H^8 O^4$ zusammengesetzt ist, was die vorhergehende Säure ist, weniger 1 Atom Wasser. Die Verfasser halten daher das Sublimat für wasserfreie Milchsäure, und glauben, dafs die milchsauren Salze nicht existiren können, ohne 1 Atom Wasser zurückzuhalten. Dieses Verhältnifs hätte eine nähere Untersuchung verdient. Es ist keinesweges gewifs, dafs das Sublimat wasserfreie Milchsäure ist. Es kann ein Körper sein, der sich mit Wasser in diese Säure verwandelt. Seine Schwerlöslichkeit in Wasser stimmt nicht mit dem Verhalten einer wasserfreien Säure, welche in wasserhaltigem Zustand leicht löslich und stark sauer ist. Er hätte aus dem Alkohol Wasser

aufnehmen und Aether bilden müssen. — Basische Salze von Milchsäure, z. B. mit Bleioxyd, würden leicht ausweisen, ob sie das Wasser als solches oder als einen Bestandtheil der Säure enthalten. Das Verhältniß von 3 : 5 zwischen dem Sauerstoff im Oxyd und dem in der Säure, würde eine Säure mit 5 Atomen Sauerstoff anzeigen, und würde wohl nicht mit einer, die 4 Atome enthält, hervorzubringen sein. Das Verhalten der in Alkohol gelösten Säure zu wasserfreier Kalkerde, Bleioxyd und anderen Basen, deren Salze von Alkohol gelöst werden, hätte hierüber Aufschluß gegeben; kurz, dieses Verhältniß ist ein interessanter Gegenstand für eine neue Untersuchung. Seit dem wir wissen, wie sich ameisensaures Ammoniak, Cyanursäure u. a. umsetzen, kann es nicht für so unwahrscheinlich gelten, daß sich das in Wasser gelöste Sublimat, bei dem Abdampfen und bei der Berührung mit wasserhaltigen Basen, in Milchsäure umsetze.

**Milchsaure
Salze.**

Von milchsauren Salzen haben sie folgende untersucht: *Milchsaure Baryterde* bildet ein gummiähnliches Salz. *Milchsaure Kalkerde* bildet weiße, concentrisch vereinigte Nadeln, ist in kochendem Wasser viel löslicher als in kaltem, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung. Zuweilen wird sie als körnige Masse erhalten. Sie ist in kochendem Alkohol löslich und krystallisirt beim Erkalten; sie schmilzt in ihrem Krystallwasser und erstarrt wieder, nachdem es abgedampft ist; schmilzt aber noch einmal, ehe sie sich zu zersetzen anfängt. Enthält 29,5 Procent oder fünf Atome Krystallwasser. Hierbei ist das Wasseratom, welches nicht zu entfernen ist, und welches vielleicht einen Bestandtheil der Säure ausmacht, nicht mit eingerechnet. *Milchsaure Talkerde* bildet kleine, weiße, schimmernde

Krystalle, ist in 30 Theilen kalten Wassers löslich, verwittert gelinde in der Luft, und enthält 3 Atome Wasser. *Milchsaure Thonerde* kann, wiewohl etwas schwierig, krystallisirt erhalten werden; ist in Wasser leicht löslich. *Milchsaures Kupferoxyd* bildet schöne, blaue, vierseitige Prismen. Verwittert in der Luft, ist in Alkohol unlöslich, enthält 2 Atome Krystallwasser. Kupferoxydul gibt mit Milchsäure Oxydsalz und reducirtes Kupfer. *Milchsaures Zinkoxyd* ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt beim Erkalten der kochendheiß gesättigten Lösung in schief abgestumpften, vierseitigen Prismen, ist in Alkohol unlöslich und enthält 3 Atome Wasser. *Milchsaures Manganoxydul* krystallisirt leicht in platten, vierseitigen Prismen von weißer oder schwach rosenrother Farbe, verwittert in der Luft und enthält 4 Atome Wasser. *Milchsaures Eisenoxydul*. Die Milchsäure löst das Eisen unter Gasentwicklung auf, wobei sich das Eisenoxydulsalz in weißen, vierseitigen Nadeln absetzt, wenig löslich in Wasser, in der Luft beständig. Enthält 19 Procent oder 3 Atome Wasser. Das *Oxydsalz* ist braun und zerfließlich. Bildet sich bei der Oxydation der Auflösung des vorhergehenden. *Milchsaures Kobaltoxyd* bildet schwer lösliche, rosenfarbene Krystallkörner, die durch Wasserverlust eine tiefere Farbe bekommen. *Milchsaures Nickeloxyd* ist etwas löslicher, gibt eine unregelmäßige, apfelgrüne Krystallmasse. *Milchsaures Bleioxyd* ist ein gummiähnliches, nicht zerfließliches Salz. *Milchsaures Silberoxyd* krystallisirt in weißen, feinen und langen Nadeln, löslich in Wasser, am Lichte sich schwärzend. Die Lösung wird von Essigsäure gefällt, indem sich essigsäures Silber abscheidet. *Milchsaures Quecksilberoxyd*

ist sehr löslich und daher schwer krystallisirt zu erhalten. *Milchsaures Chromoxyd* krystallisirt nicht.

Milchsäure u.
Igasursäure
identisch.

Corriol *) hat die Säure in der Nux vomica, welche von Pelletier und Caventou als eine eigene Säure beschrieben und Igasursäure genannt worden ist, einer näheren Untersuchung unterworfen. Er fand sie ähnlich mit der sogenannten Nancysäure, und es bestätigte sich nachher durch Gay-Lussac's und Pelouze's Untersuchung der krystallisirten Kalk- und Talksalze, die er damit erhalten hatte, dafs diese Säure Milchsäure-ist.

Ameisen-
säure.

Göbel **) hat gezeigt, dafs die nach Döbereiner's Vorschrift erzeugte Ameisensäure (Jahresh. 1834, p. 234.) eine kleine Portion Essigsäure enthält. Man kann sie abscheiden, wenn man die Ameisensäure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt und krystallisiren läfst, wo zuerst ameisensaures Salz anschiefst, und das essigsäure in der Mutterlauge bleibt. Aus ersterem erhält man die Ameisensäure rein. Der ölartige Körper, der sich bei der genannten Bereitungsart dieser Säure bildet, kann durch Schütteln mit Aether leicht daraus ausgezogen und isolirt werden. Als sicheres Erkennungsmittel der Gegenwart der Ameisensäure in einer Flüssigkeit, und zugleich als quantitative Bestimmungsart derselben, schreibt Göbel vor, man solle die Flüssigkeit sauer machen, mit Quecksilberoxyd kochen, und die Quantität des sich dabei entwickelnden Kohlensäuregases bestimmen, aus welcher dann die Menge der Ameisensäure berechnet wird.

Ameisensaures Natron
zu Löthrohr-
versuchen.

Nach Göbel zeigt sich das ameisensaure Natron ganz besonders reducirend bei seiner Anwen-

*) Journ. de Pharm. XIX. 155. 373.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 77.

nung als Fluss* zu Löthrohrversuchen. Man mengt die Probe mit dem 8- bis 10fachen Volumen Salz und etwas Wasser, und trocknet auf gewöhnliche Weise ein; bei der ersten Einwirkung der Löthrohrflamme geht die Reduction vor sich. Auf diese Weise hat er sogar Uran und Molybdän reducirt.

Mitscherlich *) hat das specifische Gewicht Benzoësäure. der gasförmigen Benzoësäure bestimmt, und hat es zu 4,27 gefunden, verglichen mit dem der atmosphärischen Luft. Dieser, mit dem Gase eines, aus einer so großen Anzahl einfacher Atome zusammengesetzten Körpers angestellte Versuch ist sehr aufklärend. Reduciren wir die Bestandtheile darin auf ihre Volumen, relativ zu dem des Gases, so bekommen wir (ohne Rücksicht darauf, daß die gasförmige Säure eine Verbindung von 1 Atom Benzoësäure und 1 Atom Wasser ist) 1 Volumen Sauerstoffgas, $3\frac{1}{2}$ Volumen Kohlengas (im Kohlenoxydgas ein halbes Volumen Kohlengas angenommen) und 3 Volumen Wasserstoffgas. Betrachtet man dieses Resultat an und für sich, so scheint daraus nicht undeutlich zu folgen, daß das Volum oder Atom des Kohlenstoffs zu hoch berechnet, und daß es nur halb so schwer sei, als wir es annehmen, dem zufolge das Gas 7 Volumen Kohlenstoff enthalten würde. Diese ganze Betrachtung würde wenig Aufmerksamkeit verdienen, wenn nicht Dumas durch ein analoges Verhältniß veranlaßt worden wäre, das Atom des Kohlenstoffs nur halb so schwer als wir anzunehmen; d. h. die Kohlensäure als aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt zu betrachten. »Mehrere Chemiker,« sagt er, »haben, nach dem Beispiel von Ber-

*) Poggend. Annal. XXIX. 235.

zelius, das Atom des Kohlenstoffs doppelt so schwer als Gay-Lussac angenommen. Nach einigem Zweifel habe ich des Letzteren Zahl beibehalten. Allein abgesehen von meiner eigenen Ueberzeugung, die wenig bedeutet, habe ich die Gewissheit, daß die geschicktesten Chemiker Frankreichs das von mir angenommene Atomgewicht für wahrscheinlicher als das andere halten.« — Gegen factische Verhältnisse bedeuten herrschende Meinungen nichts; übrigens sind es, so viel ich mich erinnere, nur Gay-Lussac und Dumas, welche bei ihren chemischen Rechnungen öffentlich im Druck das niedrigere Atomgewicht angenommen haben. Vergleicht man das specifische Gewicht der gasförmigen wasserhaltigen Benzoëssäure mit dem des Ammoniaks, so findet man, daß die Benzoëssäure, um neutrales benzoësaures Ammoniak zu bilden, ein gleiches Volumen Ammoniakgas aufnimmt. Vergleicht man ferner die Anzahl von einfachen Atomen im Ammoniakgas mit der Anzahl von einfachen Atomen im Benzoëssäuregas, so findet man, daß einem Atom (oder Volumen) Stickgas im ersteren, 7 Atome (oder Volumen) Kohlenstoff, 6 Wasserstoff und 4 Sauerstoff im letzteren entsprechen, was, da das Ammoniak als Doppelatom in den Salzen enthalten ist, die für das Atom der wasserhaltigen Benzoëssäure gefundenen 14C, 12H und 4O ausmacht, und was zeigt, daß für die gasförmige Säure die Aequivalentzahl im Volumen 4 ist *). Hierdurch ist es also sonnenklar, daß man, bei der Bestimmung der Anzahl

*) Verfolgt man diese Betrachtung weiter, so findet man, daß in dem gewogenen Gase das chemisch gebundene Wasser das halbe Volumen ausmachte. Man könnte dadurch zu der Vermuthung geleitet werden, daß das Gas der wasserfreien

von Atomen in einem gasförmigen Körper, sein Volumen nicht mit dem Volumen vergleichen soll, welches jeder einzelne seiner einfachen Bestandtheile für sich genommen einnehmen würde, weil man dann meistens nur einen Bruch von der richtigen Atomzahl bekommen wird, wie in dem gegenwärtigen Fall $\frac{1}{2}$; sondern man muß die Vergleichung stets mit der Anzahl von Atomen in einem gleichen Volumen eines anderen Gases, womit er eine bestimmte Verbindung eingeht, anstellen. Diese Bemerkungen habe ich für nöthig erachtet in Bezug auf Versuche von Dumas, die ich weiter unten anführen werde.

Pelouze *) hat die Galläpfelsäure und den Gerbstoff einer näheren Untersuchung unterworfen. Er zieht daraus den Schluss, daß die Galläpfelsäure nicht in den Galläpfeln enthalten sei, sondern daß diese bloß Gerbstoff enthalten, aus welchem sich die Galläpfelsäure bildet, wenn er in aufgelöstem Zustand mit der Luft in Berührung kommt. Der Gang seiner Arbeit ist folgender: Feines Pulver von Galläpfeln wurde auf Baumwolle in ein schmales cylindrisches Gefäß, in eine Art Stechheber, unten mit trichterförmiger Röhre und oben verschließbar, gelegt, das Gefäß mit der Röhre in die Mündung einer Flasche gesteckt, und auf das Pulver wasserhaltiger Aether gegossen; die obere Mündung des Cylinders wurde lose verschlossen. Das Wasser im Aether wurde nach und nach vom Gerbstoff ab-

Galläpfel-
säure und
Gerbstoff.

Säure dasselbe Volumen wie das des zusammengesetzten Gases habe, und daß 1 Volumen Wassergas und 2 Atome Säuregas sich zu 2 zusammengezogen haben.

*) L'Institut, No. 18. p. 153., No. 41. p. 61., und No. 42. p. 70.

sorbirt, der große Affinität zu ihm hat, und die so gebildete Masse absorbirte Aether und floss in Gestalt eines fast farblosen, dicken Syrups ab, dem nachher eine dünnere Auflösung in Aether folgte. Es wurde dann so lange noch neuer Aether aufgegossen und abtropfen gelassen, als er noch etwas aufzulösen schien. Durch Verdunstung der syrupdicken Flüssigkeit im luftleeren Raum wurde der Gerbstoff rein und farblos erhalten, und zwar zu 35 bis 40 Proc. vom Gewicht der Galläpfel. Die anfänglich gemachte Mittheilung *), daß er krystallisirt erhalten worden sei, wurde in den späteren, ausführlicheren Angaben wieder zurückgenommen. Pelouze's Angaben stimmen im Uebrigen vollkommen mit dem überein, was ich, zufolge der von mir selbst angestellten Untersuchungen, in meinem Lehrbuche über den Eichengerbstoff angegeben habe. Eben so hat er dieselbe Zusammensetzung, Sättigungscapacität und dasselbe Atomgewicht wie ich gefunden, nämlich $C^{18}H^{18}O^{12}$ **). Eine Lösung von reinem Gerbstoff in vielem Wasser, der Luft ausgesetzt, scheidet nach und nach Galläpfelsäure in Gestalt einer krystallinischen Trübung von graulicher Farbe ab. Dabei wird Sauerstoffgas aufgesogen und von einem gleichen Volumen Kohlensäuregas ersetzt. Allmählig setzt sich die Galläpfelsäure in langen, farblosen Nadeln ab, wozu jedoch mehrere Wochen erforderlich sind. Wird der Zutritt von Sauerstoffgas abgehalten, so kann die Gerbstoffauflösung beliebig lange ohne Veränderung aufbewahrt werden. Chevreul und Dumas haben in ihrem Bericht an die französische Akademie über

*) Journ. de Chim. med. IX. 700.

**) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, V. 607.

Pelouze's Abhandlung den Vorschlag gemacht, den Namen Tannin in *Acide tannique* umzuändern, welcher Vorschlag in aller Hinsicht befolgt zu werden verdient. — Die dünnere Aetherlösung enthält Galläpfelsäure und etwas Gerbstoff; sie wurde nicht näher untersucht. Aus dem rückständigen Galläpfelpulver zog Wasser Gerbstoffabsatz aus und wurde braun.

Pelouze's Versuche bestätigen Braconnot's Angabe *), daß die sublimirte Galläpfelsäure eine andere Säure ist, als die auf die vorher genannte Art aus Gerbstoff gebildete Säure. Die erstere muß also in der That Brenzgalläpfelsäure genannt werden. Bei der Analyse fand er dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Sättigungscapazität und dasselbe Atomgewicht, die ich gefunden hatte, nämlich $C^6H^6O^3$ **). Ihre Formel muß $p\bar{G}$ werden. Diese Säure ist in Wasser leicht löslich und auch löslich im Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei $+115^\circ$, und kocht ungefähr bei $+210^\circ$. Bei $+250^\circ$ schwärzt sie sich, gibt Wasser und Kohlensäuregas, und hinterläßt eine Menge einer schwarzen Masse, die man auch von Galläpfelsäure erhält.

Die reine Galläpfelsäure krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, und hat einen schwachen, säuerlichen Geschmack. Sie braucht 100 Th. kalten Wassers zur Auflösung. In Alkohol ist sie viel löslicher, weniger löslich in Aether. Sie ist nach der Formel $C^7H^6O^5$ zusammengesetzt. Im krystallisirten Zustand enthält sie 9,45 Procent Wasser, welches bei $+120^\circ$ entweicht. Die Krystalle sind also wasserhaltige Säure $= \bar{G}H$.

*) Jahresh. 1833, p. 203.

**) Afhandl. i. Fysik, Kemi etc. V. 588.

Die bei $+120^{\circ}$ getrocknete Säure ist wasserfrei. Wird sie in einem Destillationsgefäß einer Temperatur von $+210^{\circ}$ bis 215° ausgesetzt, so geht Kohlensäuregas in Menge weg, und es bildet sich ein weißes, blättriges Sublimat. Dieses Sublimat ist Brenzgalläpfelsäure. In der Retorte bleibt wenig oder kein Rückstand. Zieht man von einem Atom wasserfreier Galläpfelsäure, $= C^7 H^6 O^5$, ein Atom Kohlensäure, CO^2 , ab, so bleibt $C^6 H^6 O^3$, was die Zusammensetzung der Brenzgalläpfelsäure ist. Die Galläpfelsäure wird also in 1 Atom Kohlensäure und 1 Atom Brenzsäure zersetzt; gleich wie wir von der Mekonsäure wissen, daß sie durch Kochen mit Wasser in 1 Atom Kohlensäure und 1 At. einer anderen Säure umgeändert wird (Jahresbericht 1834, p. 243.).

Acide metagallique.

Wird dagegen die Galläpfelsäure sehr rasch bis zu $+240^{\circ}$ oder 250° erhitzt und in dieser Temperatur erhalten, so erhält man Kohlensäuregas und Wasser, und die Galläpfelsäure schmilzt zu einer schwarzen, glänzenden Masse. Diese Masse ist in diesem Zustand nicht in Wasser löslich, sie ist aber eine wirkliche Säure, die sich mit Basen verbindet. Pelouze nennt sie Acide metagallique. Sie besteht aus $C^6 H^4 O^2$. Man erhält sie auch von Gerbstoff und von Brenzgallussäure. Mit den Alkalien und mit Beryllerde gibt sie lösliche Salze. Im Kochen treibt sie die Kohlensäure aus. Ihre Salze sind schwarz, reagiren nicht alkalisch, und werden von stärkeren Säuren gefällt, welche die Säure unverändert abscheiden. In Alkohol ist sie unlöslich. Das Kalisalz gibt mit den meisten Metallsalzen schwarze Niederschläge.

Ellagsäure.

Auch die Ellagsäure ist von Pelouze untersucht worden. Sie ist wasserhaltig und besteht aus

$C^7H^4O^4 + H$. Sie unterscheidet sich durch 1 At. Wasser von der Galläpfelsäure, analog der sublimirten und der unsublimirten Milchsäure.

Ferner hat Pelouze gefunden, daß Gerbstoff, Galläpfelsäure und Brenzgalläpfelsäure, wenn man sie in Verbindung mit Ueberschüssigem Alkali der Luft aussetzt, sehr rasch zersetzt werden, unter Bildung von einem rothen Farbstoff und von Kohlensäure, deren Volumen weniger beträgt, als das des aufgesogenen Sauerstoffs.

Zwischen Catechu- und Galläpfel- Gerbstoff hat Pelouze die Uebereinstimmung gefunden, daß wenn man sie beide als Oxyde von demselben Radical betrachtet, der Galläpfelgerbstoff $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff enthält; d. h. der Catechu- Gerbstoff besteht aus $C^{18}H^{18}O^8$.

Büchner *) hat ebenfalls eine Arbeit über Gerbstoff und Galläpfelsäure mitgetheilt. Er stellt darin den Satz auf, daß die beiden Gerbstoffarten, nämlich der eisenschwärende und der eisengrünende, im Ganzen derselbe Gerbstoff seien, aber verbunden mit zweierlei Säuren, von denen die eine, die Galläpfelsäure, mit Eisenoxyd eine schwarze, die andere dagegen eine grüne Verbindung gibt. Er hat verschiedene Untersuchungen angestellt, um diese Vermuthung zu beweisen. Sie gehen darauf hinaus, sowohl aus Galläpfeln, als auch aus anderen adstringirenden Pflanzenstoffen die grünfärbende Säure, so wie den Gerbstoff, in dem Zustande, worin er die Leimsolution fällt, ohne Eisenoxydsalze zu färben, darzustellen.

Tanningensäure und Gerbstoff.

Die grünfärbende Säure, die er Tanningensäure nennt, erhält man folgendermaassen: 8 Un-

*) Pharm. Centralbl. 1833, p. 629. 637. 645. 652. 672. 685.

zen zum feinsten Staub geriebenen Catechus von Bombay (das Bengalische gibt weniger) werden 8 Tage lang mit dem vierfachen Gewicht Wassers unter öfterem Umrühren macerirt, die Flüssigkeit dann 4 bis 5 Tage lang klären gelassen und abgossen; der Rückstand wird wieder mit 4 Theilen kalten Wassers übergossen, dann wie vorher verfahren, und dies 3- bis 4mal wiederholt, aber nur mit dem doppelten Gewichte Wassers, worauf die dann ungelöst bleibende Masse in dem achtfachen Gewichte kochenden Wassers aufgelöst wird. Die Lösung, welche nun Tanningensäure und Gerbstoff enthält, wird kochendheiß mit einer allmählig zugesetzten Lösung von Bleiessig vermischt, bis eine abfiltrirte Probe nur noch die Farbe von Rheinwein hat. Dadurch wird die färbende Substanz niedergeschlagen. Die Lösung wird kochendheiß filtrirt, entweder durch Leinen, oder durch sehr dünnes Filtrirpapier, so daß sie rasch durchläuft, denn die Säure setzt sich beim Erkalten ab. Bei einer Temperatur von ungefähr 0° fängt die durchgelaufene Flüssigkeit an sich zu trüben; in der Sommertemperatur dauert es einige Stunden. Die Tanningensäure setzt sich dabei in Gestalt eines körnigen, weißen Niederschlags ab. Nach 12 Stunden wird er abfiltrirt, noch einmal in kochendem Wasser aufgelöst, mit Eiweiß geklärt und kochendheiß in eine verschließbare Flasche filtrirt; denn in warmem Zustand färbt sich die Lösung an der Luft. Nachdem sie sich abgesetzt hat, wird sie noch einmal in einer mit Wasser angefüllten, verkorkten Flasche aufgelöst, indem man diese langsam erwärmt und nach geschehener Auflösung wieder langsam erkalten läßt. Die ausgepresste trockne Säure ist ein weißes, leichtes, zartes Pulver, von einem eignen süßlichen Ge-

schmack; in 60 Th. Wassers aufgelöst, behält sie noch die Eigenschaft, Lackmus zu röthen. In feuchtem Zustande wird sie an der Luft gelb, und verwandelt sich nach und nach in Humus. Sie schmilzt zu einem farblosen Liquidum, welches bei einer höheren Temperatur braun, und nachher mit dem Geruch nach gebranntem Horn zerstört wird. Diese Säure erfordert bei $+5^{\circ}$ nicht weniger als 16000 Theile Wasser zur Auflösung, wird aber von 3 bis 4 Theilen kochenden aufgenommen; die concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Brei. Sie wird ferner von 5 bis 6 Theilen kalten, und von 2 bis 3 Th. kochenden Alkohols, und von 120 Th. kalten und 7 bis 8 Theilen alkoholfreien kochenden Aethers aufgelöst. Von einer geringen Menge Salpetersäure wird sie in Gerbstoff verwandelt, unter Abscheidung einer braunen Substanz. Von mehr Säure wird auch der Gerbstoff zerstört. Ihre Auflösung in Wasser, die nur $\frac{1}{10000}$ aufgelöst enthält, wird von Bleiessig getrübt; bei $\frac{1}{1000}$ Säuregehalt wird sie von Quecksilberchlorid getrübt, und noch bei $\frac{1}{10000}$ bekommt die Lösung durch Eisenoxysalz eine sichtbar grüne Farbe. Die Leimauflösung trübt sie nicht. Aber die geschmolzene und braun gewordene Säure fällt die Leimauflösung. — Dieselbe Säure hat er auch im Kinogummi und in der Chinarinde gefunden.

Die Existenz dieser Säure schien mir Aufmerksamkeit zu verdienen. Hr. Dahlström hat auf meine Veranlassung Versuche darüber angestellt, welche ihre Existenz bestätigen. Folgendes sind in der Kürze die von ihm erhaltenen Resultate: »Gepulvertes und gesiebtes Catechu wird in ein Filtrum von Papier gelegt, und durch dasselbe, ohne daß man es umrührt, ununterbrochen kaltes Wasser hin-

durchlaufen gelassen, bis dieses fast farblos abläuft. Der Rückstand auf dem Filtrum wird alsdann zwischen Löschpapier getrocknet, und zwar je schneller je besser, weil er durch längere Berührung mit der Luft eine braunere Farbe bekommt. Darauf wird er so lange mit warmem Alkohol digerirt, als noch Säure übrig ist, was man daraus sieht, daß das Filtrum nach dem Trocknen mit einer Menge weißlicher Punkte besetzt ist. Der Alkohol wird alsdann zur Hälfte von den filtrirten und vermischten Alkohollösungen abdestillirt, und der gebildete bräunliche Niederschlag nachher abfiltrirt. — Die Lösung wird bei $+40^{\circ}$ bis zur Hälfte abgedampft, und dann zum Krystallisiren an einen kalten Ort gestellt. Nach einigen Stunden setzt sich die Säure krystallisirt ab. Sie hat noch eine graubraune Farbe. Sie wird auf ein Filtrum genommen, zwischen Löschpapier getrocknet, in heißem Wasser gelöst, und so lange basisches essigsaures Bleioxyd hinzugesetzt, bis die Auflösung ganz farblos geworden ist. Man läßt alsdann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchstreichen, um das aufgelöste Bleisalz zu fällen, welches sonst beim Erkalten mit der Säure herausfallen und dieselbe graulich färben würde. Die Masse wird aufgeköcht und filtrirt, worauf die Säure in vollkommen weißen, erhöhten Vegetationen aus nadelförmigen Krystallen anschießt, welche in fast trockenem Zustand ein glänzendes, schuppiges Ansehen bekommen. — In der Luft erhält sich diese Säure unverändert, wenn sie absolut rein und frei von Bleisalz ist, aber die geringste Menge davon färbt sie. Sie röthet das Lackmuspapier schwach, und scheint nur eine geringe Sättigungscapacität zu haben. Das Filtrirpapier, welches man anwendet, muß mit Salzsäure gewaschen sein, weil

sonst die farblose wässrige Lösung der Säure dadurch blau gefärbt wird. Ich ziehe diese Bereitungsart vor, weil nach der von Büchner angegebenen Methode die Säure gefärbt, und auch theilweise von der Bleiauflösung zugleich mit den anderen Substanzen gefällt wird.“

Büchner's Methode, den Gerbstoff frei von der färbenden Säure darzustellen, ist folgende: Man vermischt die Gerbstofflösung in sehr verdünntem Zustande, z. B. 1 Pfund Wasser für jeden Gran Galläpfel, mit einer ebenfalls höchst verdünnten Lösung von Leim in Wasser, scheidet den Niederschlag ab und löst ihn in kaustischem Kali, welches jedoch nicht im Ueberschuss angewendet werden darf, sondern noch ein wenig vom Niederschlag ungelöst lassen muß; darauf verdünnt man die Lösung wieder bis zu demselben Grad, und schlägt die Leimverbindung mit einer Säure nieder. Mit all diesem soll bezweckt werden, eine mechanische Einmischung von Galläpfelsäure zu verhindern. Man sammelt den Niederschlag und übergießt ihn noch feucht mit seinem doppelten Gewicht Alkohol, zu welchem man einige Tropfen Salpetersäure setzt, wobei sich die Verbindung sogleich auflöst. Diese Flüssigkeit wird nun mit dem gleichen Volumen reinen Aethers vermischt, gut umgeschüttelt und klären gelassen. Der Aether, der sich oben auf gesammelt hat, enthält den Gerbstoff, den man daraus durch frisch gefälltes Bleioxyd, und aus der Bleiverbindung durch Schwefelsäure abscheidet, welche letztere nicht im Ueberschuss zugesetzt werden darf. Man erhält eine farblose Gerbstofflösung, welche die Leimauflösung färbt, ohne die Eisenoxydsalze zu färben. — Im Uebrigen gibt Büchner eine Menge von Operationsarten an, um aus den meisten gerbstoffhal-

tigen Pflanzen den reinen Gerbstoff zu erhalten. Wiewohl diese Angaben positiv erklären, daß der Eichengerbstoff in einem Zustand erhalten werden kann, worin er die Eisensalze nicht färbt, so hat es doch Büchner nachher *) wieder unentschieden gelassen, ob die eisenbläuernde Eigenschaft dem Galläpfelgerbstoff wesentlich angehöre oder nicht, welcher Umstand einigen Zweifel in die Zuverlässigkeit der vorhergehenden Methoden erregt.

Chinasäure.

In Beziehung auf seine frühere Analyse und die von Baup angegebene unwahrscheinliche Zusammensetzungsweise gewisser chinasaurer Salze **), hat Liebig durch die Analyse einiger dieser Salze die Ungewissheiten in Betreff der Zusammensetzung der Chinasäure aufzuklären gesucht ***). Er geht von der Ansicht aus, daß im Kalksalz die Chinasäure nicht von ihrem chemisch gebundenen Wasser befreit werden könne, daß dies aber bei dem basischen Kupfersalz möglich sei. Nach Baup's Versuchen wären in dem letzteren mit 1 Atomgewicht Chinasäure 2,183 Atomgewichte Kupferoxyd verbunden. Liebig zeigt, daß das basische chinasaurer Kupferoxyd nur schwierig unvermengt zu erhalten ist. Er schreibt für dasselbe folgende Bereitungsmethode vor: chinasaurer Baryterde wird gerade auf mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt. Das so erhaltene chinasaurer Kupferoxyd wird mit Barytwasser vermischt, welches nicht im Ueberschuß zugesetzt werden darf, und abgedampft, wobei das basische Salz anschiefst. Es hat eine schön grüne Far-

*) Pharm. Centralbl. 1833, p. 877.

**) Vergl. Jahresb. 1832, p. 220., und 1834, p. 235.

***) Poggend. Annal. XXIX. 70.

Farbe, verliert an der Luft nichts an Gewicht, verliert aber bei $+120^{\circ}$ 12,83 Proc. Krystallwasser. Nach der Verbrennung und der Oxydation des Rückstandes mit Salpetersäure gibt es 26,73 Proc. Kupferoxyd, dessen Sauerstoff $\frac{1}{2}$ von dem des Wassers ist, woraus folgt, daß es in 100 Theilen 59,54 Proc. Chinasäure enthalten muß. — Alle Verbrennungen neutraler chinasaurer Salze kommen darin überein, daß 1 Atom Basis verbunden ist mit 15 Atomen Kohlenstoff und einer Quantität Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniß wie im Wasser. Liebig fand bei seinen Analysen 15 Atome Kohlenstoff und 12 Atome Wasser; Baup dagegen 15 und 10. Es ist also klar, daß die Verschiedenheit im Resultat auf der Schwierigkeit beruht, zu bestimmen, wie viel von diesem Wasser wirkliches Wasser ist. Liebig nimmt an, daß bei seiner ersten Analyse 3 Atome Wasser, und bei Baup's Analyse 1 Atom Wasser zu den Bestandtheilen der Säure mit hinzugekommen seien, dem zufolge die Chinasäure die Formel $C^{15}H^{18}O^9$ haben würde. Dann ist das basische Kupferoxydsalz nach der Formel $Cu^2\bar{K} + 4H$ zusammengesetzt ($\bar{K} = C^{15}H^{18}O^9$ angenommen). Das basische Bleisalz, welches Baup aus 3 Atomen Säure und 8 Atomen Bleioxyd zusammengesetzt fand, wird dann $= Pb^4\bar{K}$, und der chinasaurer Kalk im krystallisirten Zustand besteht aus $Ca\bar{K} + 12H$, und nach dem Trocknen bei $+100^{\circ}$ aus $Ca\bar{K} + 2H$. Das krystallisirte Salz verliert demnach in der Wärme nur 10 Atome. Durch diese Untersuchung ist also die Frage in ein klares Licht gestellt worden. Indessen bleibt doch noch zu bemerken übrig, daß Verhältnisse wie 2:9 und 4:9, wie sie in den beiden genannten Salzen zwischen

dem Sauerstoff der Säure und dem der Basen statt finden, bisher in der Chemie ohne Beispiele gewesen sind. Vielleicht muß dieser Säure noch ein Atom Wasser entzogen werden, was jedoch, wie ich zugeben muß, nicht recht zu den übrigen Wassergehalten der analysirten Salze paßt.

Metamek-
säure.

Im vorigen Jahresbericht, p. 240., habe ich Robiquet's Entdeckungen über das Verhalten und die Zusammensetzung der Mekonsäure angeführt, dabei die von Liebig gemachte Berichtigung, daß die Mekonsäure beim Kochen in Wasser 1 Atom Kohlensäure verliert und sich in die andere Säure verwandelt, die Robiquet Paramekonsäure genannt hat. Liebig *) hat nun das Nähere seiner Versuche mitgetheilt. Jenen Namen hat er in Metamekonsäure umgeändert, und hat gezeigt, daß von 2 Atomen Mekonsäure, $= 2(C^7H^4O^7)$, 2 Atome Kohlensäure weggehen, so daß $C^{12}H^8O^{10}$ übrig bleiben, welche 1 Atom Metamekonsäure ausmachen. Ihr Atomgewicht ist 1967,116 und wurde nach der Analyse des Silbersalzes bestimmt; ihre Sättigungscapacität ist 5,085 oder $\frac{1}{10}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Robiquet **) hat erklärt, daß er zwar kein Mißtrauen in das Resultat von Liebig's Analyse setze, daß er aber doch nicht ganz sicher sei, ob nicht er selbst Recht gehabt hätte, indem er gefunden habe, daß sich trockne Mekonsäure bei $+230^\circ$, unter Entwicklung von Kohlensäuregas und etwas Wasser, in Metamekonsäure verwandele. Er sieht nicht, daß dieses Wasser noch mehr gegen ihn sprechen würde.

*) Annalen der Pharm. VII. 237.

**) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 425.

Liebig *) hat beobachtet, daß wenn man zu **Mekonsäure**, einer wässrigen Lösung von Mekonsäure eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gießt, und den entstandenen Niederschlag mit Salpetersäure auflöst und erwärmt, in wenigen Augenblicken eine heftige Reaction unter Kohlensäuregasentwicklung statt findet, ohne daß sich dabei Dämpfe von salpetriger Säure zeigen. Dabei trübt sich die Flüssigkeit und setzt Flocken von Cyansilber in Menge ab. Der Stickstoff des Cyans kommt von der Salpetersäure, und der Kohlenstoff von der Mekonsäure. In der Flüssigkeit findet man oxalsaures Silberoxyd. Hat man zu viel Salpetersäure genommen, so bekommt man nur wenig Cyansilber.

Trommsdorff **) hat die Baldriansäure einer ausführlichen Untersuchung unterworfen (vergl. Jahresbericht 1832, p. 225., und 1834, p. 247.). Bei der Destillation einer concentrirten Auflösung von baldriansaurem Natron mit Schwefelsäure erhält man zwei Flüssigkeiten, von denen die eine Baldriansäure ist, die ein wenig Wasser aufgelöst hat, die andere Wasser, welches mit Baldriansäure gesättigt ist. Die erstere schwimmt auf dem letzteren. Durch behutsame Destillation kann man die ölartige Säure vom Wasser befreien, indem man das Uebergehende, so lange die Temperatur im Steigen ist, für sich aufhängt, und die Vorlage wechselt, sobald die Temperatur stationär wird. Was dann übergeht, ist concentrirte Baldriansäure, die ohne Einwirkung einer Basis kein Wasser mehr verliert; sie besteht aber aus 1 Atom Säure und 1 Atom Wasser, welches

Baldrian-
säure.

*) Annalen der Pharm. V. 286.

**) Dessen Journal, XVI. erste Abth. p. 1.

letztere 8,73 Procent beträgt. Zu den von Grote angegebenen Eigenschaften dieser Säure (Jahresb. 1832) sind noch folgende hinzuzufügen: Bei $+10^{\circ}$ und $27^{\circ},6$ rheinl. Barometerhöhe ist ihr spec. Gewicht 0,944. Sie erstarrt noch nicht bei -21° (Grote fand, daß sie bei -12° erstarrt, was vermuthlich auf einem Wassergehalt beruhte). Ihr Siedepunkt ist, bei derselben Barometerhöhe, $+132^{\circ}$. Die wasserhaltigere Säure siedet bei einer niedrigeren Temperatur. Sie braucht 30 Theile Wassers von $+12^{\circ}$ zur Auflösung. Schüttelt man sie mit weniger Wasser, so findet man, daß der unaufgelöste Theil zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ Wasser aufgenommen hat. Ihre gesättigte Auflösung in Alkohol wird von Wasser getrübt. In Terpenthin- und Baumöl ist sie nicht löslich. Sie löst Jod auf, welches durch Wasser wieder gefällt wird. In concentrirter Essigsäure ist sie leicht löslich. Schwefelsäure verbindet sich damit, und in der Wärme zersetzen sie sich gegenseitig. Mit Salpetersäure destillirt, wird die Baldriansäure wenig verändert. Kalium oxydirt sich darin auf Kosten ihres Wassers, und es bildet sich baldriansaures Kali. Bei der Destillation über Chlorcalcium wird dieses theilweise zersetzt, und man bekommt ein salzsäurehaltiges Destillat.

Bei Bestimmung der Zusammensetzung der Baldriansäure wurden zuerst ihr Baryt- und ihr Silbersalz, beide bei $+130^{\circ}$ getrocknet, verbrannt, um das Atomgewicht auszumitteln, und dann diese Salze mit Kupferoxyd verbrannt. Es wurden folgende Resultate erhalten: Die Analyse des Barytsalzes gab das Atomgewicht = 1158,207, die des Silbersalzes = 1151,429, und die Verbrennung gab:

| | Barytsalz. | Baryts. | Silbers. | At. | Berechn. |
|-------------|------------|---------|----------|-----|----------|
| Kohlenstoff | 64,8564 | 65,0901 | 63,6472 | 10 | 64,9598 |
| Wasserstoff | 9,6604 | 9,6083 | 9,6837 | 18 | 9,5446 |
| Sauerstoff | 25,4831 | 25,3015 | 26,6689 | 3 | 25,4955 |

Das nach der Formel berechnete Atomgewicht ist 1176,68. Ihre Sättigungscapacität ist 8,498 oder $\frac{1}{3}$ vom Sauerstoffgehalt.

Die baldriansauren Salze haben stets noch et- Baldriansaure Salze.
was vom Geruch der Säure und einen süßlichen Geschmack. Sie werden leicht zersetzt, selbst von Essigsäure und von Bernsteinsäure, nicht aber von Benzoëssäure. Bei der Zersetzung scheidet sich die Säure ölförmig ab. Das *Kalisalz* krystallisirt nicht, wird an der Luft feucht, ist in wasserfreiem Alkohol löslich, schmilzt bei $+140^{\circ}$ ohne Zersetzung, ist dann wasserfrei und schmeckt süßlich. Das *Natronsalz* verhält sich eben so, und hat denselben Schmelzpunkt. Das *Ammoniaksalz* wird erhalten, wenn eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammoniak in die öltartige Säure in geringem Ueberschuß gelegt, und die Lösung unter eine Glasglocke neben ein Gefäß mit starkem kaustischen Ammoniak gestellt wird. Das Salz krystallisirt dabei in concentrischen Strahlen. In der Luft verliert es Ammoniak und wird sauer; ist sublimirbar; in Wasser und Alkohol löslich. Das *Barytsalz* krystallisirt in Prismen, die sich in der Luft nicht verändern. Das *Strontiansalz* bildet lange, 4seitige Tafeln, die in der Luft verwittern. Die Lösung in Alkohol brennt carmoisinroth. Das *Kalksalz* krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen, die in warmer und trockner Luft verwittern. Erweicht bei $+140^{\circ}$, und schmilzt bei $+150^{\circ}$; fängt aber dann an zersetzt zu werden. Das *Talkerdesalz* krystallisirt in regelmässigen, in Alkohol wenig löslichen

Prismen (Jahresb. 1834, p. 247.). Das *Thonerdesalz* ist in Wasser unlöslich. Das *Beryllerdesalz* trocknet zu einem Gummi ein. Enthält es Thonerde, so schlägt sich diese nieder. Das *Zirkonerdesalz* scheint unlöslich zu sein. Das *Manganoxydsalz* krystallisirt in rhombischen Tafeln; das *Zinkoxydsalz* in borsäureähnlichen Blättchen, ist in der Luft unveränderlich, bei $+140^{\circ}$ ohne Zersetzung schmelzbar, in Wasser und Alkohol löslich. Das *Eisenoxydsalz* war nicht mit Baldriansäure und Eisenspähen zu erhalten. Das *Eisenoxydsalz* ist in Wasser wenig löslich, und wird mit dunkelbrauner Farbe gefällt. Von freier Baldriansäure wird es mit rother Farbe aufgelöst. Das *Kobaltoxydsalz* krystallisirt in violettrothen Prismen; die Lösung ist rosenroth. Das *Nickeloxydsalz* ist in Wasser schwer löslich, pulverförmig, apfelgrün, löslich in der ölartigen Säure, so wie auch in kochendem Alkohol, woraus es sich beim Abdampfen pulverförmig absetzt. Das *Bleioxydsalz* ist sehr leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man ein blättriges Salz, beim raschen Einkochen dagegen nur eine zähe Masse. Mit Bleioxyd digerirt gibt es ein basisches Salz. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in schönen grünen Prismen; ist in kochendem Wasser viel löslicher als in kaltem; auch in Alkohol löslich; in der Luft unveränderlich. *Quecksilberoxyd* verbindet sich in der Wärme mit der ölartigen Säure zu einer rothen pflasterartigen Masse, woraus kochendes Wasser neutrales Salz auszieht, welches beim Erkalten in sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln anschießt. Die Mutterlauge hinterläßt beim Abdampfen eine rothe, in Wasser nicht lösliche Masse, die sich aber bei gelinder Wärme mit rother Farbe in der ölartigen Säure löst. Durch

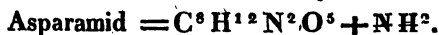
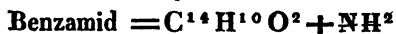
doppelte Zersetzung kann man das Oxydsalz als ein weißes Krystallpulver niederschlagen. Beim gelinden Erhitzen verliert es seine Säure, wird roth, basisch und in kochendem Wasser unlöslich. Das *Silbersalz* ist schwer löslich und wird durch doppelte Zersetzung gefällt.

Pelouze *) und Boutron-Charlard haben über das Asparagin und seine Verwandlung in Asparaginsäure eine neue Untersuchung angestellt (vgl. Jahresb. 1832, p. 227 und 291.). Sie haben gefunden, daß krystallisirtes Asparagin 12,582 Proc. Wasser enthält. Durch Verbrennung mit Kupferoxyd fanden sie das wasserfreie Asparagin zusammengesetzt aus $C^8H^{16}N^4O^5$, und sein Atomgewicht 1564,412. Das krystallisirte Asparagin enthält dann 2 Atome Wasser auf 1 Atom Asparagin. Das numerische Resultat ihrer Analyse stimmt, in Betreff des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs, vollkommen mit dem von Henry und Plisson erhaltenen (Jahresbericht 1832, p. 292.) überein; weicht aber um $1\frac{1}{2}$ Procent Sauerstoff weniger davon ab. Die wasserfreie Asparaginsäure, so wie sie mit Basen verbunden ist, fanden sie aus $C^8H^{12}N^2O^6$ zusammengesetzt. Die krystallisirte Säure enthält dabei 1 Atom Wasser, welches nur durch Basen abscheidbar ist. Betrachtet man den Verwandlungsprozeß des Asparagins, wobei es durch den Einfluß eines Alkali's oder einer Basis, unter Entwicklung von Ammoniak, in Asparaginsäure umgeändert wird, so sieht man, daß 1 Atom Wasser zersetzt wird, um den Sauerstoffgehalt der Säure um 1 Atom zu vermehren, während die 2 Atome Wasserstoff, mit noch 4 Atomen Wasserstoff und

Asparagin-
säure und
Asparagin.

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 90.

2 Atomen Stickstoff aus dem Asparagin, 1 Doppelatom Ammoniak bilden und weggehen, und so also die Formel für die Asparaginsäure übrig bleibt. Daraus folgt wiederum, daß wenn das gebildete Ammoniak mit der Säure verbunden bleibt, nur 1 At. Wasser hinzuzukommen braucht, um das Asparagin in asparaginsaures Ammoniak ohne Wasser zu verwandeln, oder 2 Atome Wasser, um dasselbe als gewöhnliches wasserhaltiges Salz zu bilden. Da dies das Verhalten ist, welches das Oxamid und seine Verwandlung in oxalsaures Ammoniak characterisirt, so versuchten sie, ob nicht auch hier ein ähnliches Verhalten statt finde. Sie fanden dann, daß sich das Asparagin, wenn es in aufgelöstem Zustand einem Druck von 3 Atmosphären ausgesetzt wurde, in asparaginsaures Ammoniak verwandelte; denn die Lösung, welche vorher Metallsalze nicht fällte, gab hernach mit Blei- und Silbersalzen einen Niederschlag von asparaginsaurem Salz, und entwickelte bei dem geringsten Zusatz einer Basis Ammoniak. Wenn aber das Asparagin mit Oxamid und Benзамid analog ist, so muß es Amid oder die Verbindung NH^2 enthalten, und es besteht dann aus $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^5 + \text{NH}^2$, aus welcher Formel die Verwandlung in Asparaginsäure und Ammoniak, durch Zutritt von 1 Atom Wasser, sogleich in die Augen fällt. Sie schlagen daher für dasselbe den Namen *Asparamid*, und für die Säure den Namen *Aspartinsäure* vor. Wir hätten demnach 3 Amide:



Vorschlagsweise vermehren sie diese Liste mit dem Harnstoff, $= \text{C} + \text{NH}^2$, und mit dem Caffein, $= \text{C}^4\text{HO} + \text{NH}^2$.

Die Erfahrung Wittstock's betreffend (Jahresbericht 1832, p. 291.), dass eine im Althädesoet entstandene Säure die Bildung des Asparagins befördere, so fanden sie dieselbe nicht bestätigt. Im Gegentheil fanden sie ihre Auflösung alkalisch reagierend, was sie einem Kalkgehalt zuschreiben, herrührend von der Abschälung der Wurzel mittelst Kalks. Eben so wenig fanden sie es gegründet, dass die Wirkung des Alkohols auf die Wurzel die Bildung von Asparagin verhindere. Sie fanden, dass man dasselbe am besten erhält durch wiederholte Ausziehung der Wurzel mit kaltem Wasser und Verdunstung der Flüssigkeit zu einem dünnen Syrup.

Diese dem Anschein nach höchst interessante Darstellung ist von Liebig *) näher geprüft worden, dessen Resultate im procentischen Verhältniss nicht sehr von den von Pelouze und Boutron erhaltenen verschieden sind, dennoch aber die theoretische Ansicht durchaus verändern. Seine Resultate sind folgende: Das Asparagin verliert bei $+120^{\circ}$ 12,133 Procent Wasser. Wasserfreies Asparagin gab bei der Verbrennung:

| | Gefunden. | At. | Berechn. |
|-------------|-----------------|-----|------------|
| Kohlenstoff | 36,55 — 36,8678 | 8 | 36,74 |
| Stickstoff | 21,17 — 21,2012 | 4 | 21,27 |
| Wasserstoff | 6,21 — 6,1293 | 16 | 5,94 |
| Sauerstoff | 36,07 — 35,8017 | 6 | 36,05 **). |

Wasserhaltiges krystallisirtes Asparagin gab:

| | Gefunden. | At. | Berechn. |
|-------------|-----------|-----|----------|
| Kohlenstoff | 32,351 | 8 | 32,35 |
| Stickstoff | 18,734 | 4 | 18,73 |
| Wasserstoff | 6,844 | 20 | 6,60 |
| Sauerstoff | 42,021 | 8 | 42,32. |

*) Annalen der Pharm. VII. 146.

**) Dieses Resultat ist übrigens dasselbe, welches Kodewitz erhielt. Jahresb. 1833, p. 276.

Diese Analysen bestätigen sich einander vollkommen, und zeigen in dem krystallisirten 2 Atome Wasser, dessen berechnete Quantität 12,133 ist.

Die krystallisirte Asparaginsäure gab folgendes Resultat:

| | Gefunden. | | Atom. Berechn. | |
|-------------|-----------|--------|----------------|---------|
| Kohlenstoff | 36,122 | 35,946 | 8 | 36,507 |
| Stickstoff | 10,421 | 10,317 | 2 | 10,509 |
| Wasserstoff | 5,377 | 5,377 | 14 | 5,215 |
| Sauerstoff | 47,769 | 48,080 | 8 | 47,769. |

Das Atomgewicht der Säure wird hiernach 1675,883. Vergleicht man es aber mit dem Atomgewicht der Asparaginsäure, welches man durch die Analyse des neutralen Bleisalzes erhält, und das nach Pelouze's Versuchen 1462,3 ist, so sieht man, daß die krystallisirte Säure 2 Atome Wasser enthalten muß. Für die wasserfreie Säure bleibt dann die Formel $C^8H^{10}N^2O^6$, wodurch zwischen Liebig's und Pelouze's Analyse eine Differenz von nur 2 Atomen Wasserstoff entsteht, die nahe 1 Procent ausmachen. Die procentische Zusammensetzung der Säure wird hiernach:

| | Nach Liebig, | Pelouze u. Boutron. |
|-------------|--------------|---------------------|
| Kohlenstoff | 42,16 | 41,78 |
| Stickstoff | 12,20 | 12,09 |
| Wasserstoff | 4,37 | 5,11 |
| Sauerstoff | 41,27 | 41,02. |

Allein zwischen ihren Analysen der krystallisirten Säure ist der Unterschied fast 3 Procent im Kohlenstoff-, und $3\frac{1}{2}$ Procent im Sauerstoffgehalt.

Aus Liebig's Untersuchung geht hervor, daß die Vorstellung, als sei das Asparagin eine Amidverbindung, nicht gegründet ist; eher kann es als ein Ammoniaksalz betrachtet werden, d. h. als eine Verbindung von wasserfreier Asparaginsäure mit was-

serfreiem Ammoniak (worin also nicht Ammoniumoxyd als Basis angenommen werden kann); denn addirt man zu 1 Atom wasserfreier Asparaginsäure 1 Doppelatom Ammoniak, so hat man genau die Zusammensetzung von wasserfreiem Asparagin. Eben so ist der Harnstoff eher eine Verbindung von Cyansäure mit wasserfreiem Ammoniak als ein Amid.

Bussy *) hat die Zusammensetzung der Korksäure untersucht. Er fand, daß sie erst bei $+124^{\circ}$ schmilzt, ohne Wasser abzugeben, wenn sie bei $+100^{\circ}$ getrocknet war. Ueber $+124^{\circ}$ kann sie als ein klares Oel überdestillirt werden, welches beim Erkalten erstarrt. Sie enthält in diesem Zustande 10,2 Procent Wasser, oder 1 Atom auf 1 Atom Säure. Die wasserfreie Säure besteht aus 61,99 Kohlenstoff, 7,59 Wasserstoff und 30,42 Sauerstoff, $=C^8H^{12}O^3$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, $=10,14$. Bussy macht auf die Aehnlichkeit aufmerksam, welche zwischen der Zusammensetzung der Korksäure und der der Buttersäure statt findet, welche letztere, nach Chevreul's Analyse, $C^8H^{11}O^3$ ist, und also nur ein Atom Wasserstoff weniger enthält.

Liebig **) hat zu zeigen gesucht, daß die vegetabilischen Salzbasen kein Ammoniak enthalten. Bekanntlich haben wir Liebig die Entdeckung zu verdanken, daß sich die Sättigungscapacität der vegetabilischen Salzbasen nach ihrem Stickstoffgehalt richtet, gerade so, als wenn dieser Stickstoff als Ammoniak in ihnen enthalten wäre. Dadurch wurde man natürlicherweise auf die Vermuthung gebracht, es könne die basische Natur dieser Körper von

Korksäure.

Vegetabilische Salzbasen.
Stickstoffgehalt derselben.

*) Poggend. Annal. XXIX. 151.

**) Annalen der Pharm. VI. 73.

Ammoniak abhängen, welches auf eine solche Weise mit einem vegetabilischen Oxyd verbunden wäre, daß dieses mit in die Zusammensetzung der von Säuren damit gebildeten Salze einging, gerade so, wie sich mehrere Säuren mit organischen Substanzen verbinden, die mit ihnen in die Zusammensetzung der Salze übergehen. Diese Vermuthung liefs sich nicht dadurch bestätigen, daß aus den vegetabilischen Salzbasen Ammoniak und ein für sich bestehender vegetabilischer Körper abgeschieden werden konnte. Liebig hat nun gefunden, daß sich vegetabilische Salzbasen mit Ammoniak vereinigen lassen, wenn man ihre Verbindung mit Salzsäure durch cyansaures Silberoxyd zersetzt. Das neue Salz wird dabei, gerade wie cyansaures Kali, von Wasser zersetzt, es bildet sich kohlsaures Ammoniak, und die Basis wird frei. Hätte aber diese Ammoniak enthalten, so hätte sich Harnstoff bilden müssen, was nicht geschah. Es ist schwer zu sagen, welche Beweiskraft man dieser Thatsache beilegen soll; denn wäre in den vegetabilischen Salzbasen Ammoniak und ein anderer Körper mit einer solchen Affinität mit einander verbunden, daß sich ersteres nicht daraus verflüchtigen läßt, so möchte diese Affinität auch stark genug sein, um einer zersetzenden Wirkung, wie die eben erwähnte ist, zu widerstehen.

Morphin.

Ueber einen Opiumgehalt des Mohnsamens sind Versuche angestellt worden von Accarie *), der in einem Pfund Samen 5 Gran Morphin zu finden glaubt, und von Figuière **), welcher den beim Auspressen des Mohnöls zurückbleibenden Kuchen

*) Journ. de Ch. med. IX. 431.

**) A. a. O. pag. 667.

untersuchte, ohne davon Spuren zu finden. — Gregory *) hat erklärt, daß die ihm zugeschriebene Bereitungsmethode des salzsauren Morphins seinem Landsmann Robertson angehört (Jahresb. 1834, p. 250.).

Pelouze **) hat gezeigt, daß Morphin von reinem und unverändertem Gerbstoff gefällt wird. Bekanntlich hatte Wittstock angegeben, daß Morphin davon nicht gefällt werde. Diefs ist der Fall mit einer, schon einige Zeit lang aufbewahrt gewesenen Galläpfelinfusion, und beruht auf der Löslichkeit der Gerbstoffverbindung in der gebildeten Galläpfelsäure. Ein ähnliches Verhalten hat man schon früher mit einer alten Infusion zu den Chinabasen beobachtet.

Pelletier ***) gibt an, im Opium einen neuen, Paramorphin. krystallisirbaren Körper gefunden zu haben, den er Paramorphin nennt, darum, weil er dieselbe Zusammensetzung wie das Morphin, aber ganz andere Eigenschaften hat. Es hat einen scharfen Geschmack, nicht unähnlich dem von Radix Pyretri, ist viel löslicher in Alkohol und Aether als Narcotin, von dem es sich außerdem in der Schmelzbarkeit und Krystallisation unterscheidet. Es hat eine sehr starke Wirkung auf den thierischen Körper; einen Hund tödtete es in einigen Minuten. — Seit der Bekanntmachung dieser undetaillirten Mittheilung ist nun ein Jahr verflossen, ohne daß man weiter etwas darüber gehört hat.

Winkler †) gibt folgende abgeänderte Be- Codéin.

*) Journ. de Pharm. XIX. 278.

**) Annales de Ch. et de Ph. LIV. 341.

***) Journ. de Ch. med. IX. 161.

†) Buchner's Repertorium, XLV. 459.

reinigungsmethode des Codéins an: Nachdem man aus einer kalt bereiteten Lösung von Opium mit kautistischem Ammoniak das Morphin niedergeschlagen hat, fällt man, nach Robertson's Methode, die Mekonsäure mit Chlorkalium, verdünnt die Flüssigkeit, fällt sie mit basischem essigsauren Bleioxyd, filtrirt, presst den Bleiniederschlag aus, entfernt das überschüssig hinzugekommene Bleioxyd mit Schwefelsäure, setzt kohlensaures Kali hinzu, und dampft ab, bis eine dicke Masse zurückgeblieben ist, aus der das Codéin mit Aether ausgezogen wird. Nach dem Abdampfen hinterlässt dieser eine durchsichtige Masse, welche mit Salzsäure krystallisirtes Codéinsalz gibt.

Chinin und
Cinchonin.

Schon lange vor Henry und Delondres (Jahresb. 1832, p. 240.) hat Geiger *) ein sehr einfaches Verfahren angegeben, um aus der alkalischen, schmierigen, mit Säuren nicht krystallisirenden Masse, die Sertürner Chinoidin nannte, die Chinabasen auszuziehen. Indessen ist man erst jetzt darauf aufmerksam geworden. Die mit einer Säure gesättigte, in Wasser aufgelöste Verbindung wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd im Ueberschuss vermischt, wodurch die mit den Chinabasen verbundene harzige Substanz in Verbindung mit Bleioxyd niedergeschlagen wird. Die Lösung wird filtrirt und mit frisch geglühter Thierkohle digerirt, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr auf Blei reagirt. (Dabei wird das Blei durch den phosphorsauren Kalk gefällt, welcher statt dessen Kalkerde an die Essigsäure abtritt; um dem zuvorzukommen, möchte es jedoch stets vorzuziehen sein, wie auch Geiger selbst als Alternative vorschlägt, das Blei durch Schwe-

*) Geiger's Handb. der Pharm., 3te Aufl. I. 676.

felwasserstoff auszufällen.) Aus der nun wenig mehr gefärbten Auflösung werden die Chinabasen mit Kali oder Natron gefällt, und die Mutterlauge zur Gewinnung der letzten Antheile abgedampft.

Henry und Delondres *) geben an, daß Quindin. sie in der gelben Chinarinde eine neue vegetabilische Salzbasis entdeckt haben, die sie Quindin nennen. Es soll bei der Bereitung der gewöhnlichen Chinabasen vorkommen; nachdem diese in Alkohol aufgelöst, diese Lösung mit etwas Wasser vermischt und abdestillirt worden ist, bis sich die gewöhnlichen Chinabasen niedergeschlagen haben, bleibt eine gelbe Flüssigkeit übrig, welche die neue Basis aufgelöst und mit einem gelben Körper, den sie für eine eigene Säure halten, verbunden enthalten soll. Wie erstere davon befreit und gereinigt werde, haben sie noch nicht angegeben; sie hielten es für wahrscheinlich, daß sie einen wesentlichen Bestandtheil von Sertürner's Chinoidin ausmache. Allein später haben sie die ganze Angabe zurückgenommen **), indem sie erklären, daß das Quindin nichts weiter als Chinin sei.

Ueber die vegetabilischen Salzbasen sind von Delphinin. Couerbe Untersuchungen mitgetheilt worden.

1) Delphinin. Die Vorschrift zu seiner Bereitung ist folgende: Samen von Delphinium Staphisagria, die grau oder höchstens bräunlich, nicht schwarz sind, welche letztere nur wenig enthalten, werden zuerst mit kochendem Alkohol extrahirt und das Alkoholextract, nachdem man den Alkohol abdestillirt hat, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; die filtrirte saure Lösung wird mit Alkali ge-

*) Journ. de Ch. med. XIX. 701.

**) Annales des Ch. et de Ph. LII. 352.

fällt, der Niederschlag nach dem Trocknen in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und abgedampft, worauf das Delphinin in dem Zustand von Reinheit zurückbleibt, worin man es gewöhnlich im Handel findet. 1 Franz. Pfund Samen gibt 55 bis 60 Gran von solchem Delphinin. Es wird in, mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser aufgelöst, filtrirt und tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, welche daraus eine dunkelbraune oder röthliche, zuweilen auch schwarze Substanz niederschlägt, wobei die Farbe der Auflösung grolsentheils verschwindet. Nach 24 Stunden ist der Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes zusammengegangen, und die klare Flüssigkeit kann abgegossen werden. Sie wird mit einer sehr verdünnten Kalilösung gefällt, der Niederschlag gut gewaschen, getrocknet, in wasserfreiem Alkohol gelöst, filtrirt und abgedampft, worauf eine harzähnliche, schwach gelbliche, stark alkalische Masse zurückbleibt, die, im Fall ihr noch etwas Salpeter anhängen konnte, mit etwas Wasser abgespült wird. Das so erhaltene Delphinin, welches nun reiner ist, als dasjenige, welches man früher kannte, ist gleichwohl ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern, die durch Aether von einander getrennt werden können. Dieser löst das eigentliche Delphinin auf und läßt eine andere Substanz zurück, die Couerbe *Staphisain* nennt.

Das auf diese Weise dargestellte Delphinin ist schwach gelblich, harzähnlich, aber sein Pulver ist fast weiß. Es schmeckt äußerst brennend und hinterläßt im Schlunde lange einen Nachgeschmack. Es kann nicht krystallisirt erhalten werden. Schmilzt bei $+120^{\circ}$; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Von Chlor wird es nicht bei gewöhnlicher Lufttem-

temperatur angegriffen; aber bei $+150^{\circ}$ ungefähr wird es zersetzt; indem es zuerst grün und dann dunkelbraun wird, während sich zugleich Salzsäure entwickelt. Bei den durch Chlor hervorgebrachten weiteren Veränderungen soll sich blofs der Wasserstoffgehalt ändern, die relativen Quantitäten des Kohlen- und Stickstoffs aber unverändert bleiben. Die braune Masse enthält dreierlei Substanzen, in denen allen das Verhältnifs von Stickstoff und Kohlenstoff dasselbe ist (indem sie nämlich 1 Volumen Stickgas, 15 Volumen Kohlensäuregas geben).

Bei Untersuchung des Atomgewichts des Delphinins wurde bei einem Versuch gefunden, dafs 150 Theile 20 Theile Salzsäuregas absorbirt hatten, was ein Atomgewicht $= 2627,8$ gibt, und bei einem anderen Versuch hatten 271 Theile 48 Theile Gas absorbirt, was ein Atomgewicht $= 2569,76$ gibt. Der Verbrennungsversuch gab:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 76,69 | 27 | 77,03 |
| Stickstoff | 5,93 | 2 | 6,61 |
| Wasserstoff | 8,89 | 38 | 8,86 |
| Sauerstoff | 7,49 | 2 | 7,50 |

Hiernach wird das Atomgewicht 2647,982. Diese Resultate stimmen nicht mit den im Jahresb. 1834, p. 266., mitgetheilten.

2) Staphisain ist ein fester, nicht krystallisirter, schwach gelb gefärbter, erst bei $+200^{\circ}$ schmelzender Körper. Es ist fast unlöslich in Wasser, welches einige Tausendtheile davon aufnimmt und dadurch einen scharfen Geschmack bekommt. Ob es alkalisch reagire, ist nicht angegeben; es ist löslich in Säuren, die aber nicht davon neutralisirt werden. Warme Salpetersäure verwandelt dasselbe in einen bitteren, sauren, harzartigen Körper. Chlor

Staphisain.

verändert seine Zusammensetzung bei $+150^{\circ}$, und zerstört seinen scharfen Geschmack. Zufolge eines Verbrennungsversuchs soll es zusammengesetzt sein aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 73,566 | 16 | 73,89 |
| Stickstoff | 5,779 | 1 | 5,67 |
| Wasserstoff | 8,709 | 23 | 8,35 |
| Sauerstoff | 11,946 | 2 | 12,09. |

Diese Substanz mag wohl nichts Anderes sein, als ein durch irgend eine fremde Materie verunreinigtes Delphinin.

Veratrin.

3) Veratrin wird auf ganz ähnliche Weise bereitet: das Alkoholextract wird mit Schwefelsäure, und diese Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, worauf das Veratrin mit Alkali niedergeschlagen wird. Von einem franz. Pfund erhält man ungefähr 72 Gran. Dasselbe wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und in die Lösung so lange Salpetersäure getropft, als noch eine schwarze, pechartige Masse niederfällt, die nicht weiter untersucht wurde, wiewohl sie dies verdient hätte. Die Lösung wird abfiltrirt, mit einer sehr verdünnten Kalilauge gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und wieder in wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Nach Verdunstung desselben bleibt eine gelbliche, harzähnliche Masse zurück. Diese enthält, außer Veratrin, eine neue krystallisirbare, vegetabilische Salzbasis, noch eine basische, nicht krystallisirende Substanz, und eine nicht basische Substanz. Man trennt sie auf die Weise, daß man die Masse mit Wasser kocht, welches Veratrin und die nicht basische Substanz ungelöst läßt, welche letztere durch Aether getrennt werden, der das Veratrin auflöst. Nach Verdunstung des Aethers bleibt dasselbe in Gestalt

einer fast farblosen, harzähnlichen, harten und spröden Masse zurück, die nicht krystallisirt und bei $+115^{\circ}$ schmilzt. Wie es sich in noch höherer Temperatur verhält, ist nicht angegeben. Nach Merk *) verflüchtigt es sich beim vorsichtigen Erhitzen vollständig. In dem Zustande, wie ihre Entdecker, Pelletier und Caventou, diese Basis erhielten, gab sie keine krystallisirende Salze; allein auf die angeführte Art gereinigt, bildet das Veratrin sowohl mit Schwefelsäure als mit Salpetersäure krystallisirende Salze. Wird es mit Wasser übergossen, welches etwas Schwefelsäure enthält, so sieht man, daß die Masse zwar angegriffen wird, daß sie sich aber nicht eher als mit Hülfe von Wärme auflöst. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt das Salz in langen, schmalen Nadeln. Es enthält Krystallwasser, welches beim Schmelzen entweicht. 100 Theile Veratrin sollen von 14,66 Theile Schwefelsäure gesättigt werden, und das krystallisirte Salz 2 Atome Wasser enthalten. Wie diese Analyse ausgeführt worden, wird nicht angegeben, ihre Zuverlässigkeit ist also nicht zu beurtheilen. Das salzsaurer Salz krystallisirt in weniger langen Nadeln, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Beim Verbrennungsversuch gab das Veratrin:

| | Gefunden. | | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|-------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 70,786 | 71,48 | 34 | 71,247 |
| Stickstoff | 5,210 | 5,43 | 2 | 4,850 |
| Wasserstoff | 7,636 | 7,67 | 43 | 7,570 |
| Sauerstoff | 16,368 | 16,42 | 6 | 16,394 |

Der Unterschied zwischen dem aus dieser Analyse folgenden Atomgewicht, = 364,248, und dem durch die Analyse des schwefelsauren Salzes gefun-

*) Pharm. Centralbl. 1833, p. 877.

denen, = 3418,6, ist etwas groß. Couerbe läßt den Leser davon halten, was er will, und übergeht die Sache mit Stillschweigen. Der Unterschied wäre erklärbar bei der Annahme von 2 Atomen Wasser in der unverbundenen Basis, allein es hätte dann durch Versuche bewiesen werden müssen, daß dieses Wasser weggeht, wenn die Basis mit Säuren vereinigt wird.

Sabadillin.

4) Sabadillin nennt Couerbe die von ihm im Sabadillsamen entdeckte, neue krystallisierende Base. Man erhält dasselbe, wenn man die aus der Schwefelsäure gefällte basische Masse, nachdem sie in Alkohol aufgelöst und durch Verdunsten desselben gewonnen worden, mit Wasser auskocht, welches das Veratrin zurückläßt, und jene Base, nebst einer anderen basischen Substanz, aufnimmt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die eine schwach rosenrothe Farbe haben; die Flüssigkeit enthält nachher wenig mehr davon. Wir kommen weiter unten auf dieselbe zurück. Das Sabadillin bildet sternförmige Krystalle, die aus concentrisch vereinigten, sechsseitigen Prismen zu bestehen scheinen. In reinem Zustand ist es farblos (wie es von dem rothen Farbstoff gereinigt wird, ist nicht angegeben) und hat einen ganz unerträglich scharfen Geschmack. Schmilzt bei $+200^{\circ}$ zu einer braunen, harzähnlichen Masse. In höherer Temperatur sich zersetzend. Löslich in kochendheißem Wasser, woraus es sich beim Erkalten absetzt, jedoch weniger vollständig aus einer Lösung in reinem Wasser, als aus der Lösung, woraus es sich zuerst absetzt. In Alkohol sehr leicht löslich, woraus es aber nie krystallisirt zu erhalten ist. In Aether unlöslich. Reagirt stark alkalisch und gibt mit Säuren krystallisierende Salze.

Concentrirte Säuren zersetzen dasselbe. 100 Theile Sabadillin werden von 19 Theilen Schwefelsäure gesättigt. Wie diese Bestimmung gemacht worden ist, wird nicht angegeben. Beim Schmelzen verliert es 9,53 Procent Wasser.

Das geschmolzene Sabadillin gab bei der Analyse:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 64,18 | 20 | 64,55 |
| Stickstoff | 7,95 | 2 | 7,50 |
| Wasserstoff | 6,88 | 26 | 6,85 |
| Sauerstoff | 20,99 | 5 | 21,10 |

Das Atomgewicht ist nach dieser Analyse 2368,036, nach der Analyse des schwefelsauren Salzes aber 2637,684. Hier bemerkt Couerbe die Verschiedenheit, und gibt an, daß sie von 2 Atomen Wasser herrühren könne, die in der Base enthalten wären, so wie sie in dem schwefelsauren Salz bestimmt wurde. Ein Versuch, der diese Vermuthung bewiese, wird nicht angegeben; aber mit einem Wortschwall, der überhaupt die Angaben dieses Chemikers characterisirt, berichtet er, daß das geschmolzene Sabadillin, in Alkohol aufgelöst, kaum eine alkalische Reaction zeige, während dagegen das krySTALLisirte, in Alkohol gelöst, stark alkalisch reagire. Und damit glaubt er der Anstellung von Versuchen enthoben zu sein.

5) Aus der Flüssigkeit, woraus das Sabadillin angeschossen ist, scheiden sich beim weiteren Abdampfen öltartige Tropfen ab, und es bleibt zuletzt eine braune, harzähnliche Substanz zurück; dieser gibt er den unpassenden Nahmen Resini-gomme, den er hernach mit Monohydrate de Sabadilline variirt. Diese Substanz ist rothbraun, in trockner Form spröde, in Wasser löslich, alkalisch reagirend,

Resini-gomme de sabadilline.

scharf schmeckend; sie bildet mit Säuren Salze, die nicht krystallisiren; von Alkali wird sie daraus gefällt. In Alkohol löslich, wenig löslich in Aether. Bei der Analyse wurde sie aus $C^{20}H^{28}N^2O^8$ zusammengesetzt gefunden, d. h. sie würde die Bestandtheile in derselben Atomzahl wie das geschmolzene Sabadillin enthalten, nur mit Hinzufügung von 1 Atom Wasser, woher der Name Monohydrat. Gleichwohl hatte er gefunden, daß sich beim Schmelzen aus diesem sogenannten Monohydrat kein Wasser abscheiden ließe, selbst nicht im luftleeren Raum, und daß die von Säuren damit gebildeten Verbindungen in keiner Weise den von der Base selbst gebildeten Salzen glichen. Daß dieser Körper eine der anderen Basen in einem unreinen Zustand, analog dem Chinoidin, sein könne, scheint ihm nicht eingefallen zu sein.

6) Endlich habe ich noch der letzten, aus dem Sabadillsamen ausgezogenen Substanz zu erwähnen, nämlich derjenigen, die nach der Behandlung des unreinen Veratrins mit Wasser und nachher mit Aether zurückblieb. Er giebt ihr den unpassenden Namen Veratrin, indem die französische männliche Endigung sie von Veratrine unterscheiden solle. Es ist ein brauner, harter, harzähnlicher Körper, löslich in Alkohol und Säuren, welche letztere davon nicht neutralisirt werden. Nach einer Analyse, der jede Controle mangelt, und die also ganz werthlos ist, besteht er aus $C^{14}H^{18}NO^3$.

Solanin.

Otto *) hat die Kartoffeln vergeblich auf einen Solanin Gehalt untersucht; dagegen fand er dasselbe in den Keimen von gekeimten Kartoffeln. Diese

*) Annalen der Pharm. VII. 150. 152.

Untersuchung war dadurch veranlaßt worden, daß Vieh, welches mit Branntweingespüß von gekeimten Kartoffeln gefüttert wurde, eine Lähmung im Hintertheil bekam. Nachdem er das Solanin aufgefunden hatte, versuchte er die Wirkung seiner Salze auf Kaninchen, und dabei fand er, daß auch diese vor dem Tode in den hinteren Extremitäten gelähmt wurden.

Dasselbe Solanin hat Blanchet in Liebig's Laboratorium analysirt. Bei einem Versuch absorbirten 0,707 Solanin 0,030 Salzsäuregas, bei einem anderen nahmen 0,473 Solanin 0,020 Gas auf. Nach dem ersten ist das Atomgewicht 10726, nach dem zweiten 10763. Bei dem Verbrennungsversuch wurde nur der Kohlen- und Wasserstoffgehalt bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde aus der Sättigungscapazität berechnet, unter der Annahme, daß 1 Atom Salzsäure 1 Atom Stickstoff in der davon gesättigten Basis entspricht; der Rest wurde als Sauerstoff angenommen. Dieser kurze Weg kann allerdings zu einem richtigen Resultat führen, allein man kann sich dadurch auch der einzigen Controle berauben, die man hat; dadurch daß der controlirende Versuch als ein Theil der Analyse angewendet wird. — Blanchet gibt für das Solanin folgende Zusammensetzung an: Kohlenstoff 62,11, Wasserstoff 8,92, Stickstoff 1,64, Sauerstoff 27,33, $= C^{84} H^{136} N^2 O^{28}$; das Atomgewicht hiernach $= 10241,6$; allein in dieser Berechnung nimmt er den Wasserstoffgehalt um 10 Atome zu gering an (er berechnet ihn zu 8,27), und fügt man diese 10 Atome noch hinzu, so wird das Atomgewicht 10866, was mit dem aus dem salzsaurigen Salz berechneten Atomgewicht besser übereinstimmt, und die Formel $= C^{84} H^{146} N^2 O^{28}$ gibt. — Diese Untersuchung stimmt außerdem nicht im

Geringsten mit der von Henry mitgetheilten überein (Jahresbericht 1834, p. 266.).

Atropin.

In den Jahresberichten 1833, p. 220., und 1834, p. 269., sind die Versuche von Brandes angeführt worden, zufolge deren er in der Belladonna und im Hyoscyamus flüchtige, giftige vegetabilische Salzbasen gefunden hat. Auf Veranlassung von Versuchen, die Geiger und Hesse angestellt haben, hat Brandes die ganzen detaillirten Angaben über diese Basen und über die davon gebildeten krystallisirten Salze zurückgenommen *). Bei Wiederholung der Versuche von Brandes in keinem sehr grossen Maassstab haben Geiger und Hesse zwar einige der von Brandes beschriebenen Erscheinungen gesehen; allein in dem übelriechenden Destillat, welches von jenen Pflanzen bei der Destillation mit kaustischem Kali erhalten wird, fanden sie, selbst bei Anwendung eines halben Centners der Pflanze, kaum einige Tropfen eines braunen, stinkenden, ölartigen Körpers, der, wie das ganze Destillat, Ammoniak enthielt, und in welchem ausserdem keine eigenthümlichen basischen Eigenschaften zu entdecken waren. Die giftigen Wirkungen, welche die Auflösung dieses ölartigen Körpers im Destillat bei Vögeln hervorbrachte, konnten mit einem gleich stark ammoniakalischen Wasser ohne jenen Körper hervorgebracht werden; und endlich fanden sie, dass wenn der zu den Versuchen angewandte Aether nicht von Weinöl befreit war, ein grosser Theil der von Brandes beschriebenen Resultate erhalten werden konnte. Dagegen entdeckten diese Chemiker von ihrer Seite eine vegetabilische Salzbasis in der Belladonna, die nicht überdestillirt werden

*) Annalen der Pharm. V. 36. 44.

kann, und welche die characterisirenden Eigenschaften dieser Pflanze in einem hohen Grade besitzt. Sie wird auf folgende Art erhalten:

Das Wasserextract von Belladonna wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit kaustischem Natron vermischt, so daß sie alkalisch reagirt, die Flüssigkeit sogleich mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen reinen Aethers geschüttelt, und diese Operation noch einmal wiederholt. Nach Abdunstung des Aethers bleibt ein grüngelbes, noch unreines Atropin zurück. Durch Sättigung der übrig bleibenden Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Abdampfen zum geringeren Volumen; Uebersättigung derselben mit Natron und neuer Behandlung mit Aether, kann noch etwas mehr Atropin erhalten werden; nach Geiger und Hess sind in einem Pfund Extract $62\frac{1}{2}$ Gran Atropin enthalten. — Auch kann man, um das Atropin frei zu machen, kohlensaures Alkali und Kalkhydrat anwenden. Kohlensaures Alkali eignet sich in sofern besser dazu, als das Atropin vom kaustischen allmählig zersetzt wird. Das unreine Atropin wird in Wasser gelöst, welches $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure enthält; man nimmt davon etwas mehr, als zur Auflösung erforderlich ist, und digerirt die Lösung unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden lang mit guter Blutlaugenkohle; die abfiltrirte, blafsgelbe Flüssigkeit wird dann mit verdünntem kaustischen Natron niedergeschlagen. Der anfänglich pulverförmige Niederschlag backt bald zu zähen Flocken zusammen; man scheidet ihn sogleich von der Flüssigkeit und wäscht ihn mit kaltem Wasser, wobei er wieder pulverförmig wird. Aus dem mit der Mutterlauge vermischten Waschwasser schlägt sich noch etwas mehr Atropin nieder, was noch durch Sättigung der Flüssigkeit mit Kochsalz vermehrt wird. Krystalli-

sirt erhält man das Atropin, wenn man es in der geringsten nothwendigen Menge kochenden Wassers auflöst; beim Erkalten krystallisirt es, oder wenn man es in Alkohol auflöst und die Lösung freiwillig verdunsten läßt.

Das Atropin hat folgende Eigenschaften: Mit Alkali gefällt, ist es ein rein weißes Pulver, worin man glänzende, krystallinische Theilchen bemerkt. Aus seinen Auflösungen krystallisirt es in nadelförmigen Prismen. Es hat keinen Geruch, aber einen höchst widrigen, bitteren und etwas scharfen Geschmack, der einen lange anhaltenden, fast metallischen Nachgeschmack hinterläßt. In fester Form ist es in der Luft unveränderlich. Es reagirt alkalisch. Ueber $+50^{\circ}$ schmilzt es, und wird es lange bei $+100^{\circ}$ geschmolzen erhalten, so fängt es an braun zu werden. Bei ungefähr $+170^{\circ}$ wird es sehr braun, und ein geringer Theil davon sublimirt sich unverändert als ein durchsichtiger Ueberzug, dann kommt ein Brändöl und ammoniakalische Dämpfe, und die Masse wird zerstört unter Zurücklassung von viel Kohle. In offener Luft kann es entzündet werden; die auch hierbei zurückbleibende Kohle verbrennt ohne Rückstand. Es bedarf 500 Theile kalten Wassers zur Auflösung; wird es aber in 58 Theilen siedenden Wassers aufgelöst, so scheidet sich beim Erkalten nichts aus. 30 Theile siedenden Wassers werden von 1 Theil Atropin gesättigt. Beim Erkalten krystallisirt der größte Theil. Beim Kochen der Auflösung scheint sich ein kleiner Theil Atropin mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Es wird von 8 Theilen kalten, wasserfreien Alkohols gelöst, von warmem braucht es viel weniger. Von warmem Aether braucht es sein 32-faches Gewicht, von kaltem das 63fache. Wird die Lösung in Alkohol bei gelinder Wärme abgedampft,

so setzt sich das Atropin in Gestalt einer farblosen, durchsichtigen, glasigen Masse ab, die sich zuletzt in Krystalle verwandelt. Die Lösungen in Alkohol und Aether bekommen zuletzt beim Abdampfen denselben unangenehmen Geruch, den das Atropin in unreinem Zustand hat, und der von einer anfangenden Zersetzung herzurühren scheint. Verdünnte Säuren werden vom Atropin vollständig neutralisirt, und schützen es dadurch vor der Zersetzung; concentrirte Säuren aber, über die Sättigung zugesetzt, zerstören dasselbe. Von kaustischem Kali und Natron wird das aufgelöste Atropin bei gewöhnlicher Lufttemperatur langsam zersetzt, schneller beim Erwärmen; es entwickelt sich Ammoniak und die charakteristische Eigenschaft des Atropins, die Pupille zu erweitern, verschwindet. Ammoniak, kohlensaures Kali und Natron, und frisch gefälltes Silberoxyd wirken nicht darauf. Mit Gold- und mit Platinchlorid gibt es einen gelblichen Niederschlag, der von saurem Goldchlorid bald krystallinisch wird. Von Blutlaugenkohle, womit man eine wässrige Lösung von freiem Atropin digerirt, wird dasselbe nach und nach vollständig zerstört, selbst ohne Hülfe von Wärme. Von Galläpfelinfusion wird es weiß gefällt. Nach Liebig's Versuchen *) sättigen 312 Theile Atropin 59 Theile wasserfreies Salzsäuregas, was ein Atomgewicht von 2406,8 gibt. Der Verbrennungsversuch gab:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 70,986 | 22 | 71,68 |
| Stickstoff | 7,519 | 2 | 7,55 |
| Wasserstoff | 8,144 | 30 | 7,98 |
| Sauerstoff | 13,351 | 3 | 12,79 |

Hiernach berechnet ist das Atomgewicht = 2345,392.

*) Annalen der Pharm. VI. 66.

Nach Geiger und Hesse haben die Atropinsalze einen bitteren Geschmack, und sind im Allgemeinen leicht löslich in Wasser und in Alkohol, wenig löslich in Aether. Ihre Auflösungen vertragen Siedehitze, werden jedoch, bei länger anhaltendem Sieden, braun, und setzen dabei, wenn sie einen Ueberschuss einer nicht flüchtigen Säure enthalten, eine neu gebildete braune Substanz ab. Werden sie mit viel Blutlaugenkohle behandelt, so verschwindet ein guter Theil des Salzes aus der Auflösung. Man erhält sie in mehreren Sättigungsgraden; ein Theil schießt in Krystallen an, diese reagiren alkalisch. Andere, mit Säure völlig gesättigte, reagiren dagegen sauer und sind nicht krystallisirbar, sondern werden an der Luft feucht. *Salzsaures Atropin* krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. Dasjenige, welches durch Sättigung von trockenem Atropin mit wasserfreiem Salzsäuregas erhalten wird, reagirt sauer, das krystallisirte aber alkalisch. Das *schwefelsaure* Salz krystallisirt leicht. Das *salpetersaure* trocknet zu einer klaren, farblosen Masse ein, die in der Luft etwas erweicht. $\frac{1}{4}$ Gran von diesem Salz, in einer Drachme Wassers aufgelöst und mit etwas viel Blutlaugenkohle geschüttelt, verschwanden gänzlich aus der Flüssigkeit. Das *essigsäure* Salz krystallisirt in sternförmig vereinigten feinen Nadeln, die beim völligen Trocknen Essigsäure verlieren und nicht mehr völlig von Wasser gelöst werden. Das *weinsaure* Salz bildet eine durchsichtige, farblose Masse, die durch die Luftfeuchtigkeit etwas weich wird.

Ganz gewiß wird das Atropin in medicinischer Hinsicht eine der wichtigsten vegetabilischen Salzbasen werden. Von ihm hat die Belladonna ihre Eigenschaft, die Pupille zu erweitern, welche Wir-

kung man, durch Anwendung von Atropinsalzen, ganz nach Willkühr reguliren kann. Beim Einstreichen einer Lösung eines Atropinsalzes in das Auge entsteht keine Reizung, und mittelst einer stärkeren oder schwächeren Lösung bewirkt man eine schwächere oder stärkere, und in letzterem Falle auch länger anhaltende Erweiterung. 1 Theil eines Atropinsalzes hat die Wirksamkeit von 200 Theilen Extract und von 600 Theilen trockner Pflanze.

Zuletzt babe ich noch hinzuzufügen, dafs auch Mein seiner Seits schon 1831 die Existenz dieses Körpers beobachtet hatte *), ohne aber eigentlich etwas darüber bekannt zu machen. Er hat nun folgende Bereitungsmethode angegeben: 24 Theile feinstoßene Belladonnawurzel werden mehrere Male nach einander mit 60 Theilen Alkohol von 90 Procent ausgezogen und jedesmal ausgepresst. Die klare Flüssigkeit wird mit Kalkhydrat digerirt und geschüttelt, filtrirt, mit Schwefelsäure versetzt, welche Gyps niederschlägt (was durch das Kalkhydrat abgeschieden wird, ist nicht angegeben), die schwach saure Flüssigkeit bis zu mehr als zur Hälfte abdestillirt, mit 6 bis 8 Theilen Wassers vermischt, und der Alkohol abgedampft. Die übrig bleibende Lösung wird mit ein wenig kohlensaurem Kali versetzt, welches zuerst eine harzartige Substanz (mit Schillern in Alkohol löslich) ausfällt, worauf ein größerer Zusatz von kohlensaurem Kali so viel Atropin ausscheidet, dafs die Masse gallertartig geseht; nach 12 bis 24 Stunden zeigt es Neigung zu krystallisiren, und kann dann von der Mutterlauge geschieden und ausgepresst werden, worauf es in Alkohol gelöst und, nach Zusatz von etwas Wasser,

*) Annalen der Pharm. VI. 67.

unter freiwilliger Verdunstung krystallisiren gelassen wird.

In einer späteren Abhandlung hat Geiger *) einige rapsodische Zusätze zu den vorhergehenden Angaben gemacht, daß nämlich das Atropin von 200 Theilen kalten Wassers gelöst, daß die, sich selbst überlassene Lösung nach einiger Zeit gelb werde und nach dem Verdunsten einen firnifsartigen Rückstand hinterlasse, der einen sehr unangenehmen Geruch besitzt, und nach allen Verhältnissen in Wasser löslich ist. Sie enthält indessen noch Atropin, welches man, nach der Sättigung mit Schwefelsäure, Behandlung mit Blutkohle und Fällung mit Alkali, daraus erhalten kann. Nach einer neueren Analyse von Liebig soll die Zusammensetzung des Atropins $C^{14}H^{23}N^2O^3$, und sein Atomgewicht 2890 sein. Einzelnes darüber ist nicht mitgetheilt.

Hyoscyamin. Geiger gibt ferner an, daß er aus dem Samen von *Hyoscyamus nigra* eine neue vegetabilische Salzbase, das **Hyoscyamin**, ausgezogen habe. Es wurde nach dem von Mein für die Bereitung des Atropins angegebenen Verfahren dargestellt. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, ist geruchlos, hat einen scharfen, widrigen, tabackartigen Geschmack, reagirt alkalisch, und ist in Wasser schwer löslich, jedoch weniger als das Atropin. Es kann vom Wasser befreit werden und reagirt dann nicht mehr alkalisch; es kann größtentheils unverändert überdestillirt werden. Es ist in Alkohol und Aether löslich, gibt neutrale, lösliche Salze, ist sehr giftig, und erweitert gleich dem Atropin die Pupille.

Colchicin. Dieselben Chemiker haben sich ferner überzeugt,

*) A. a. O. VII. 269.

dafs die im *Colchicum autumnale* enthaltene vegetabilische Salzbasis, welche von Pelletier und Caventou entdeckt, und von diesen für Veratrin gehalten wurde, nicht Veratrin, sondern eine andere Salzbasis ist. Auch hier wurde die Mein'sche Extractionsmethode angewendet. Das Colchicin krystallisirt in feinen Nadeln, hat einen bitteren, hintennach scharfen Geschmack, ohne aber, wie das Veratrin, Niesen zu erregen, und bildet mit den Säuren zum Theil krystallisirende Salze. Von Salpetersäure wird es zuerst dunkelviolet, dann indigoblau gefärbt, welche Farbe hernach durch Grün in Gelb übergeht. Das Veratrin wird von Salpetersäure zuerst roth und dann gelb; aber von Schwefelsäure erst gelb, dann roth und zuletzt dunkelviolet, während das Colchicin sich nur gelbbraun damit färbt.

Auch in dem Aconitgeschlecht haben sie eine bittere und scharfe Basis gefunden, die nicht flüchtig und nicht krystallisirbar ist, sondern eine weisse, körnige, oder farblose und durchscheinende Masse bildet. Sie reagirt alkalisch und bildet neutrale Salze, die nicht krystallisiren. Sie ist giftig. Sie bewirkt eine Erweiterung der Pupille, die aber schnell vorübergeht.

Aconitin.

Ein ganz analoges vegetabilisches Alkali haben sie durch eine analoge Behandlung aus dem Samen von *Datura Stramonium* ausgezogen. Das Daturin krystallisirt in feinen, seideglänzenden Prismen, hat einen bitteren, tabackartigen Geschmack, reagirt alkalisch, ist theilweise unverändert sublimirbar, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in siedend-heissem, woraus es jedoch unkrystallisirt beim Erkalten niederfällt; erst beim freiwilligen Verdunsten bilden sich Krystalle. Es wird von Alkohol und

Daturin.

Aether gelöst; es bildet leichtlösliche, schön krystallisirende Salze. Es ist giftig, und erweitert die Pupille fast noch kräftiger als das Atropin. Seine Wirkung kann 8 Tage lang anhalten. Wir haben also nicht weniger als 4 Basen, welche diese Wirkung auf die Pupille äußern, nämlich das Atropin, das Hyoscyamin, das Daturin und das Aconitin. Nach Geiger's Versuchen hat das Solanin diese Eigenschaft nicht. Wenn künftig ausführlichere Beschreibungen der Bereitungsweise und Eigenschaften dieser neuen Körper mitgetheilt werden, hoffe ich auf dieselben zurückkommen zu können. Was man vorher über das Hyoscyamin, Aconitin und Daturin angegeben hat, scheint nicht zuverlässig zu sein. Dahin gehört z. B., was ich im vorigen Jahresberichte, p. 268., nach Bley, über eine ölarartige, flüchtige Salzbasis anführte, die durch Destillation der trocknen *Datura Stramonium* mit Kalkhydrat und Wasser erhalten war, und bei deren Bereitung das Weinöl vielleicht ebenfalls eine wesentliche Rolle spielte. Bley *) hat seine Versuche über diese Basis fortgesetzt, und hat gefunden, daß sie in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Salze gibt, die salzig und brenzlich schmecken, und wovon die mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure in Aether leichter löslich seien, als in Wasser. Ihr salziger Geschmack scheint Ammoniak zu verrathen, trotz ihrer Leichtlöslichkeit in Aether.

Digitalin.

Lancelot **) gibt folgende Methode an, um aus der *Digitalis* eine alkalische Basis zu erhalten: Aus dem Wasserextract von *Digitalis* bereitet man sich

*) Trommsdorff's N. Journ. XXVI. I. 309.

**) Pharm. Centralbl. 1838, p. 620.

sich mit wasserfreiem Alkohol ein Alkoholextract. Dieses löst man in Wasser, filtrirt und vermischt mit verdünnter Salzsäure, welche eine gelbe, flockige Substanz niederschlägt, wovon bei Sättigung der sauren Flüssigkeit mit Alkali noch mehr erhalten wird. Der Niederschlag ist das noch unreine Digitalin. Es wird mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, getrocknet, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, bis sie fast ganz farblos geworden ist, und dann freiwillig verdunsten gelassen, wobei sich auf der Oberfläche eine fettige Substanz absondert, und der Boden des Gefäßes sich mit einer warzenförmigen, krystallinischen Substanz bedeckt, die das Digitalin ist. Dasselbe soll farblos sein, einen scharfen Geschmack haben, in der Luft unveränderlich sein, alkalisch reagieren, und in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sein. Säuren lösen dasselbe zu einer höchst bitteren Flüssigkeit auf, woraus es durch Wasser gefällt wird. Diese kurzen Angaben enthalten eine Menge von Unwahrscheinlichkeiten, und vermuthlich ist die ganze Preparationsmethode zu den vielen anderen zu rechnen, die wir bereits haben, und wovon noch keine richtig zum Ziele geführt hat,

Bizio *) gibt an, in dem Kern von Cocos lapidea eine neue Salzbasis entdeckt zu haben, die er Apirin nennt, aus dem Grunde, weil die Auflösungen ihrer Salze in der Wärme getrübt werden. Man erhält es, wenn der zerriebene Kern mit Wasser und Salzsäure ausgezogen, die filtrirte Lösung mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag gewaschen und getrocknet wird. Es ist weiß, sieht aus wie

Apirin.

*) Journ. de Ch. med. IX. 595.

Stärke, riecht und schmeckt nicht, bewirkt jedoch nach einer Weile ein Stechen auf der Zunge, reagirt nicht alkalisch, und wird von 600 Theilen kalten Wassers gelöst; beim Erhitzen trübt sich diese Auflösung, beim Erkalten wird sie wieder klar. Bei der trocknen Destillation verkohlt es, ohne zu schmelzen, und sein Rauch riecht wie verbrannter Hanf. Ob es in Alkohol löslich sei, wird nicht angeführt. In Säuren löst es sich leicht auf; ist aber die Auflösung gesättigt, so trübt sie sich durch eine sehr geringe Temperaturerhöhung. Was sich ausscheidet, soll das Salz sein. Mit Salpetersäure verbindet es sich ohne Zersetzung und kann unverändert wieder ausgefällt werden. Weinsaures Apirin setzt beim Erwärmen kleine tetraëdrische Krystalle ab. Das in der Wärme ausgefällte essigsäure Salz wird ebenfalls krystallinisch, wenn man es mit siedendem Wasser auswäscht. Von kaltem Wasser wird es mit Beibehaltung seiner früheren Eigenschaften aufgelöst. Das Apirin wird von basischem essigsäuren Bleioxyd, aber nicht von Gerbstoff getrübt *).

Fraxinia.

Keller **) gibt an, aus der Eschenrinde eine in sechseckigen Prismen krystallisirbare Salzbasis erhalten zu haben, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und der Buchner den Namen Fraxinin gegeben hat. Diese Substanz wird auf ähnliche Weise wie das Salicin gewonnen. Bereits vor einigen Jahren sandte mir Herr Dahlström einen aus der Eschenrinde ausgezogenen, krystallisirten bitteren Stoff, den er nachher nicht weiter unter-

*) Diese Angaben erinnern an das Märchen vom Erythrogen von demselben Verfasser (Jahresbericht 1825, p. 236).
W.

**) Buchner's Repertorium, XLIV. 438.

sucht hat; dieser aber schien nicht in die Klasse der vegetabilischen Salzbasen zu gehören.

Schon oben erwähnte ich des Versuches von Biot, ein Phänomen des polarisirten Lichts zur Untersuchung von Pflanzensäften anzuwenden *). Dieses Phänomen besteht darin, daß man, durch Reflection von einem schwarzen Spiegel, polarisirtes Licht durch eine Flüssigkeit, und von da durch eine Turmalinscheibe gehen läßt, deren ebene Flächen mit der Krystallaxe dieses Minerals parallel sind. Biot wendet zu diesem Endzweck einen messingenen Tubus an, der als Ocularglas die Turmalinscheibe, und statt des Objectivglases einen Spiegel von geschwärztem Glas hat, dessen Stellung so gerichtet werden kann, daß er, parallel mit der Axe des Tubus, und also durch die Turmalinscheibe zum Auge polarisirtes Licht reflectirt. (Biot gebraucht zuweilen statt des Turmalins ein in einer bestimmten Richtung geschnittenes Prisma von Kalkspath, welches mit einem Prisma von Glas so zusammengelegt ist, daß sie beide eine ebene Scheibe bilden.) Betrachtet man den Spiegel durch die Turmalinscheibe, während man diese umdreht (zu welchem Endzweck das Instrument mit der nothwendigen Vorrichtung versehen ist), so sieht man nach $\frac{1}{4}$ Umdrehung, daß alles Licht weggenommen und das Feld dunkel ist; nach noch $\frac{1}{4}$ Umdrehung wird es wieder klar, nach einer andern $\frac{1}{4}$ Drehung dunkel, und zuletzt, wenn die Scheibe in ihre erste Richtung kommt, wird es wieder klar. Schiebt man nun, statt das Licht durch die Luft im Tubus gehen zu lassen, einen andern Tubus in denselben, der an beiden Enden mit parallelen, planen Glasscheiben

*Indifferente
Pflanzen-
stoffe.
Zucker, opti-
sche Kenn-
zeichen des-
selben.*

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 58.

verschlossen, und mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, so daß das Licht durch diese hindurch geht, so verhalten sich zwar die meisten Flüssigkeiten wie die Luft, andere aber bringen eine Veränderung hervor. Statt daß das Licht durch $\frac{1}{4}$ Drehung verschwindet, entstehen schöne Regenbogenfarben, die in einer gewissen Ordnung einander folgen, und dabei findet der Umstand statt, daß diese Ordnung entsteht bei einer Substanz, wenn die Turmalinscheibe nach Rechts, bei einer anderen, wenn sie nach Links gedreht wird. Dieses Phänomen gehört zu denjenigen, welche die Circularpolarisation ausmachen; es wird also die Polarisationsebene nach Rechts oder nach Links gewendet, je nachdem durch Drehen nach Rechts oder Links in dem eintretenden Farbenwechsel eine gewisse Ordnung entsteht. Auch ist dabei zu bemerken, daß ein in ungleichen Verhältnissen in Wasser gelöster Körper, der nach Rechts gedreht wird, für die Entstehung einer gewissen Farbe eine darnach abgepaßte, ungleich große Drehung erfordert, zu deren Bestimmung das Instrument mit Gradbogen und Nonius versehen ist. Aus diesem Verhalten verspricht sich Biot für die chemische Untersuchung weit größere Vortheile, als sich jemals verwirklichen können. Von den Auflösungen nur sehr weniger organischer Körper kennt man das Verhalten zum polarisirten Licht. Wäre es eine Eigenschaft, die nur sehr wenigen derselben zukäme, so könnte man sich größere Hoffnung machen; da sie aber wahrscheinlich einer sehr großen Anzahl zukommt, so wird ihre Anwendbarkeit um so beschränkter, je größer die Anzahl ist.

Es ist längst bekannt gewesen, daß eine Auflösung von Rohrzucker die Polarisationsebene nach Rechts wendet. Biot's Versuche über Trauben-

zucker, wie er im Traubensaft aufgelöst vorkommt, so wie über den Stärkezucker, der mit Hilfe von Säuren aus einer Stärkelösung gebildet ist, zeigen, daß auch dieser Zucker die Polarisationssebene nach Rechts dreht. Ist er aber einmal angeschossen gewesen, so geht sie nach Links, man mag ihn in Wasser oder in Alkohol aufgelöst haben. Wird dagegen der Rohrzucker eingetrocknet und wieder aufgelöst, so behält er stets die Eigenschaft, die Polarisationssebene nach Rechts zu drehen. Hierauf läßt sich also ein Unterscheidungszeichen zwischen beiden Zuckerarten gründen; man dampft einen zuckerhaltigen Pflanzensaft bis zum Anschiefen ein; geht das Angeschossene nach dem Wiederauflösen nach Links, so ist es Traubenzucker; im entgegengesetzten Fall ist es Rohrzucker.

Da Biot darauf rechnete, dieses Verhalten zur Ausmittlung des Zuckergehalts in Flüssigkeiten, wie z. B. im Runkelrübensaft, anwenden zu können, so construirte er sich eine Tabelle, worauf die Anzahl von Graden, die der Turmalin zur Hervorbringung derselben Wirkung gedreht werden mußte, die Anzahl von Procenten an Zuckergehalt in der Flüssigkeit anzeigen sollte. Diese Anwendung mißglückte gleich von vorne herein, denn der Runkelrübensaft drehte die Polarisationssebene in einem Grade nach Rechts, der einem dreimal größeren Zuckergehalt entsprach, als darin enthalten ist, zum deutlichen Beweis, daß noch andere Substanzen als Zucker diese Eigenschaft haben. Er fand nun, daß der gekochte Saft, der aus zerriebenen und in ihrem Saft gekochten, süßen Wurzeln ausgepresst worden war, im polarisirten Licht einen viel größeren Zuckergehalt anzeigte, als der ungekochte. Daraus schloß er, daß vielleicht Stärke aufgelöst werde und am Phä-

nomen Theil habe, und dies veranlafte ihn zu einer Untersuchung der Stärke, die nicht ohne Interesse ist.

Er vereinigte sich in dieser Absicht mit Person *). Sie fanden, daß beim Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure die Stärkekügelchen hersten, entsprechend den Ideen, die Raspail über ihre Natur angegeben hatte (Jahresberichte 1828, p. 224., u. 1831, p. 200.), indem die Säure den inneren liquiden Theil auflöst, die zersprungenen Hüllen aber unlöslich bleiben. Die so erhaltene Lösung hat in hohem Grade die Eigenschaft, die Polarisations-ebene nach Rechts zu drehen. Die Substanz, die sie aufgelöst enthält, und deren Abscheidung weiter unten erwähnt werden soll, nennen sie Dextrin (von dexter, rechts), da der Name Amidin bereits von Saussure für ein anderes Product der Stärke gebraucht worden sei. (Es ist zu bedauern, daß in der Wissenschaft so schlechte Namen wie dieser gewählt werden; denn ganz gewiß wird man finden, daß Hunderte von Substanzen dieselbe Eigenschaft haben.) So viel man aus ihren Angaben schließen kann, haben sie die Ansicht, daß die Stärke aus Dextrin bestehe, eingeschlossen in unlösliche Tegumente.

Um diese Tegumente zu sprengen, verfährt man folgendermaßen: 500 Theile Stärke, 120 Theile Schwefelsäure und 1390 Theile Wasser läßt man in der Weise auf einander wirken, daß man die Säure mit einem Theil vom Wasser vermischt, und die Stärke mit dem anderen anrührt, worauf man die Säure bis zu ungefähr $+90^{\circ}$ erhitzt, und das Stärketränke nach und nach zusetzt, indem man

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 72.

die Temperatur ungefähr auf denselben Punkt zu erhalten sucht. Wenn Alles zugemischt ist, hat man eine Auflösung, in welcher die Tegumente aufgeschlämmt schwimmen. Man filtrirt sie durch Papier, und vermischt sie mit Alkohol, welcher das Dextrin in Gestalt einer glutinösen Masse von perlmutterglänzendem Ansehen niederschlägt, die durch Waschen mit Alkohol in ein unzusammenhängendes weisses Pulver verwandelt wird, das bei rascherer Austrocknung zu einer durchsichtigen, glasigen Masse zusammenbackt. Ist die Masse dick, und geschieht das Trocknen langsam, so wird sie nicht völlig durchsichtig. In diesem Zustande ist das Dextrin in kaltem Wasser löslich, leichter noch in heissem. Gegen Reactionspapier verhält sich diese Lösung neutral; sie wird von Alkohol, Bleiessig und Gerbstoff gefällt; von einer Jodauflösung wird sie weinroth. Läßt man sie an der Luft stehen, so schlägt sich daraus eine weisse, pulverförmige Substanz nieder, nicht unähnlich der Stärke, aber ohne Tegumente. Dieses Pulver ist in kochendem Wasser löslich, und schlägt sich nach der zweiten Auflösung nicht so leicht nieder. Sie halten es für identisch mit Sausure's Amidin. Sowohl die Auflösung dieses Pulvers, als das Dextrin, drehen die Polarisationssebene nach Rechts; das Vermögen des Dextrins verhält sich dabei zu dem des Zuckers $\approx 100:43$. Inulin, womit man vielleicht das niederfallende Pulver vergleichen könnte, geht nach Links.

Biot und Persoz erklären, dafs das Dextrin auch durch blofse Einwirkung von kochendem Wasser erhalten werden könne; zu seiner vollständigen Ausziehung sei aber ein längeres Erhitzen nöthig; das so erhaltene Dextrin habe indessen alle Eigenschaften wie das aus saurem Wasser gefällte. Diese

Meinung scheint man überhaupt schon lange zu haben, und doch liegt ihre Unrichtigkeit nahe genug, wie Jeder aus Erfahrung weiß. Jedermann weiß, daß Stärke beim Erhitzen mit einer gewissen Menge Wasser einen Kleister gibt. Dextrin gibt nichts der Art. Wird Stärke mit so viel Wasser gekocht, daß die Lösung flüssig wird, wozu das 40- bis 50fache vom Gewicht der Stärke erforderlich ist, die Lösung kochendheiß filtrirt und erkalten gelassen, so fängt die Stärke an sich in Klumpen auszuscheiden, und zuletzt gesteht die Flüssigkeit zu einer dünnen Gallert. Wird die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so bekommt man nicht Dextrin, sondern einen in kaltem Wasser nicht löslichen Rückstand, der mit dem 3- bis 4fachen Gewicht kochenden Wassers Kleister gibt, ganz so wie Stärke. Das eben erwähnte Pulver ist nichts Anderes als unveränderte Stärkesubstanz, die sich aus dem Dextrin absetzt. Gleichwohl hat Vogel gezeigt, daß die Stärke nach längerem Kochen mit Wasser, das Vermögen, Kleister zu bilden, verliert, wobei sie wahrscheinlich, wie Biot und Persoz anführen, in Dextrin übergeht, das also eine der Zustandsveränderungen ist, welche die primitive Stärkesubstanz auf dem Wege zur Zuckerbildung durch Einwirkung von Reagentien erleidet.

Dieselben untersuchten ferner die Veränderungen, welche die Auflösung der Stärke in verdünnter Schwefelsäure durch fortgesetzte Einwirkung der Hitze erleidet. So lange die Hitze nicht über 95° geht, behält der in der Flüssigkeit aufgelöste Körper das Vermögen, die Polarisationssebene nach Rechts zu drehen, unvermindert; ist aber die Temperatur bis zu $+100^{\circ}$ erhöht worden, so hat dieses Vermögen auf einmal sehr stark abgenommen. Gleich-

wohl ist die aufgelöste Substanz noch nicht Zucker, sie wird aber nur unbedeutend von Alkohol gefällt. Einer näheren Untersuchung wurde sie nicht unterworfen. Bei fortgesetztem Kochen verminderte sich dieses Vermögen bis zu einem gewissen Grade, unter den es später nicht herunter ging, das heisst; die Stärke war nun in Zucker umgewandelt, der noch in diesem Zustande dasselbe Vermögen, nur in einem geringeren Grade als das Dextrin, behält.

Im Uebrigen fanden sie, dass wenn Stärke bei $+55^{\circ}$ mit Schwefelsäure und Wasser in dem eben genannten Verhältniss behandelt wird, man nur eine geringe Zahl von Stärkekügelchen zersprungen findet, wenn man das Gemische mit dem zusammengesetzten Microscop betrachtet. Bei $+60^{\circ}$ war kein besonderer Unterschied, bei $+75^{\circ}$ waren die meisten Körnchen zersprungen, aber die Lösung gestand beim Erkalten, eben so noch bei $+85^{\circ}$; aber nachdem sie $+90^{\circ}$ erlangt hatte, blieb sie flüssig und hinterliess die Tegumente als eine kleisterartige Masse auf dem Filtrum, aus der jedoch durch ferneres Kochen noch mehr Dextrin ausgezogen wurde, bis endlich eine thonerdeartige Masse zurückblieb, die dem Wasser kein Polarisationsvermögen mehr ertheilte. Allein auch diese konnte durch lange fortgesetztes Kochen in der Art aufgelöst werden, dass man in der Flüssigkeit unendlich kleine, feine Kügelchen vertheilt fand, die jedoch durch Filtriren abgeschieden werden konnten.

Bekanntlich lässt sich auch Gummi durch Schwefelsäure in dieselbe Zuckerart, wie der Traubenzucker, verwandeln; eine Gummilösung aber wendet die Polarisationsebene nach Links. 8 Theile arab. Gummi wurden in $17\frac{1}{4}$ Theile Wassers aufgelöst, und die Drehung der Flüssigkeit nach Links be-

stimmt; sie wurde mit 2 Theilen Schwefelsäure vermischt, die nach einigen Stunden etwas schwefelsauren Kalk abschied, der entfernt wurde. Die Drehung nach Links war nun etwas vermindert. Alsdann wurde die Flüssigkeit zu wiederholten Malen erwärmt, erkalten gelassen und dazwischen untersucht. Bei dem jedesmaligen Erkalten schlug sich daraus eine Substanz nieder, die kein Gyps, sondern ein Pflanzenschleim war, der sich in einem salzhaltigen Wasser unlöslich zeigte, sich aber in reinem Wasser löste, und in dieser Lösung kein Polarisationsvermögen besaß. Mit steigender Temperatur verminderte sich unaufhörlich die Drehung nach Links. Bei $+70^{\circ}$ war sie fast 0, und bei 96° war sie auf einmal nach Rechts überggesprungen, und zwar um doppelt so weit, als sie anfänglich nach Links war. Nun enthielt die Flüssigkeit eine Substanz, die noch von Alkohol gefällt wurde, und die nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen dem reinsten Gummi glich, und mit Salpetersäure Schleimsäure gab, was Dextrin nicht thut. Diese Substanz nennen sie Gummi-Dextrin, zum Unterschiede von dem ersteren, welches also Stärkedextrin ist. Durch fortgesetztes Kochen wurde die Drehung nach Rechts nicht bedeutend vermehrt, es verminderte aber unaufhörlich die Quantität der durch Alkohol fällbaren Masse, bis zuletzt Alles in Traubenzucker verwandelt war. — Die Veränderungen, welche die Schwefelsäure bei dem Gummi bewirkt, schreiten ohne Hülfe der Wärme langsam fort, es schlägt sich Schleim nieder, die Flüssigkeit wird farblos, die Polarisation nach Links nimmt ab, hört auf und geht nach Rechts; aber erst nach 3 Monaten war sie so weit gekommen, daß sie sich auf der rechten Seite zeigte.

Persoz *) hat nachher allein die Veränderung untersucht, welche die Schwefelsäure bei dem Rohrzucker hervorbringt, der bekanntlich dadurch in Traubenzucker verwandelt wird. Wurde zu einer Lösung, die 0,48 Zucker enthielt, 0,095 Schwefelsäure gemischt und die Flüssigkeit bis zu $+40^{\circ}$ erwärmt, so veränderte sich das Verhalten zum polarisirten Licht in der Art, daß die Flüssigkeit, die vorher das Licht um 45° nach Rechts polarisirte, die Ebene nun um 15° nach Links drehte. Der Rohrzucker war in dieselbe Traubenzuckerart verwandelt, wie die, welche einmal angeschossen war und wieder aufgelöst wurde. Alle Säuren üben eine ähnliche zerstörende Wirkung auf den Rohrzucker aus.

Bekanntlich enthalten die Samen der Getreidearten Stärke und eine Substanz, die bei einer gewissen Temperatur ihre Stärke in Zucker verwandelt. Diese Entdeckung ist schon im Jahre 1814 von Kirchhof gemacht worden. Man glaubte, diese Substanz sei der Pflanzenleim (Gluten, Kleber). In Folge erneuerter Untersuchungen, veranlaßt durch die vorhergehenden und angestellt von Payen und Persoz **), ist nun die Substanz, welche hierbei die Verwandlung der Stärke zuerst in Dextrin und hernach in Zucker verursacht, dargestellt worden. Sie hat den Namen Diastas bekommen (mit Bezug auf ihre Eigenschaft, die Hüllen der Stärkekörnchen zu sprengen). Man bereitet sie auf folgende Art: Frisches Malz wird in einem Mörser zerstoßen, mit ungefähr dem gleichen Gewicht Wassers befeuchtet, und nach völliger Durch-

Diastas.

*) Journ. de Ch. med. IX. 417.

**) Annal. de Ch. et de Ph. LIII. 43. 75. Journ. de Ch. med. IX. 358.

tränkung die Flüssigkeit ausgepresst. Diese ist unklar und enthält Pflanzeneiweiß aufgelöst, welches durch Zusatz von etwas Alkohol coagulirt wird, worauf sich die Flüssigkeit leicht filtriren läßt. Die klare Lösung wird nun so lange mit Alkohol vermischt, als sich noch etwas ausscheidet. Der Niederschlag ist unreines Diastas. Es wird mit Alkohol gewaschen, darauf in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt; dies wird dreimal wiederholt, wobei sich jedesmal noch etwas Eiweiß abscheidet. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wird es auf eine Glasscheibe ausgebreitet und in einem 40° bis 50° warmen Luftzug, oder sonst so rasch wie möglich bei mäßiger Wärme getrocknet, zu Pulver gerieben und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. — Die Bereitungsmethode zeigt, daß es ein Gemenge mehrerer Stoffe sein könne; wenn nämlich die Gerste außer Diastas noch andere in Wasser lösliche und in Alkohol unlösliche Substanzen enthält, so müssen diese im Diastas enthalten sein. Seine Eigenschaften sind folgende: Es ist fest, weiß, löslich in Wasser und in Spiritus von 0,93 spec. Gewicht; aber unlöslich in Alkohol; seine wässrige Lösung ist gegen Reagentien vollkommen neutral, wird nicht von Bleiessig gefällt, verändert sich aber leicht in der Luft und wird sauer. Die Auflösung in Branntwein dagegen kann unverändert aufbewahrt werden. Seine Zusammensetzung ist noch nicht bestimmt; es wird aber angegeben, daß es um so weniger Stickstoff enthalte, je reiner es sei, so daß es also unentschieden ist, ob es zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der gekeimten Gerste gehört oder nicht. Seine Haupteigenschaft besteht darin, daß es, in Wasser aufgelöst, bei einer Temperatur zwischen +65° und 70° auf die Stärke dieselbe

Wirkung ausübt, wie die Mineralsäuren bei $+85^{\circ}$ bis 96° , das heisst, dass es die Zerspaltung der Stärkehüllen und die Verwandlung der inneren Stärkesubstanz zuerst in Dextrin, und darauf, bei fortwirkender Wärme, in Stärkezucker veranlasst. Es besitzt diese Kraft in einem solchen Grade, dass eine Lösung, die 1 Theil Diastas enthält, 2000 Theile Stärke in Dextrin, und mit Sicherheit 1000 Theile in Zucker verwandelt. Aber bei einer Temperatur über $+70^{\circ}$ verliert es diese Eigenschaft und wird nun ganz ohne Wirkung auf die Stärke. — Das Diastas findet sich in den keimenden Samen der Getreidearten und in den Augen der Kartoffeln, es ist aber weder in den Wurzeln, noch in den ausgewachsenen Keimen enthalten, gleichsam als hätte es die Natur dahin gelegt, wo die unlösliche Natur der Stärke einer Veränderung bedarf, um im aufgelösten Zustand in den aufwachsenden Schössling der Pflanze überzugehen.

Um diese Wirkungen zu erhalten, braucht man das Diastas nicht erst zu reinigen; sie werden eben so gut von Malzschrot hervorgebracht, nur ist davon eine grössere Menge nöthig. 6 bis 10 Theile Malzschrot verwandeln 100 Theile Stärke in Dextrin oder Zucker. Um Dextrin zu machen, verfährt man folgendermaassen: 400 Gewichtstheile Wassers werden in einem Kessel bis zu $+25^{\circ}$ bis 30° erhitzt, darauf das Malzschrot gut eingeführt, und mit dem Erhitzen bis zu 60° fortgefahren. Alsdann rührt man die Stärke ein und zerrührt sie sorgfältig, indem man die Masse bei einer nicht über $+76^{\circ}$ gehenden Temperatur zu erhalten sucht; aber auch nicht unter 65° , am besten bei 70° . Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Flüssigkeit klar und dünnflüssig; sie wird nun bis zu 95° bis 100° erhitzt, um die sonst fort-

Bereitung von
Dextrin mit-
telst Diastas.

fahrende Wirkung des Diastas zu zerstören. In der Flüssigkeit ist nun hauptsächlich Dextrin, nebst sehr wenigem gebildeten Zucker, aufgelöst. Die Stärkehüllen schwimmen auf und können abgeschäumt werden, worauf die Flüssigkeit filtrirt und im Wasserbad zur Trockne abgedampft wird. Das so bereitete Dextrin hat man auf mehrfache Art anzuwenden versucht; man hat gefunden, daß es in vielen Fällen das ausländische Gummi nicht allein ersetzt, sondern sogar übertrifft, z. B. in der Kattundruckerei zum Verdicken der Beizen, zur Appretur der Farben, zum Tapetenducken, zur Dinte etc., und das aus Kartoffelstärke bereitete Dextrin konnte bei dem Brodbacken zu $\frac{1}{3}$ und darüber mit Mehl vermischt werden, so daß also auf diese Weise die Kartoffeln als Nahrungstoff in Brodform anwendbar werden könnten. (Dieses Brod muß jedoch frisch gegessen werden, weil es nach dem Austrocknen knochenhart ist.) In der Heilkunst hat sich das Dextrin als vortreffliches involvirendes Mittel erwiesen.

Zucker aus
Stärke mit-
telst Diastas.

Will man dagegen Zucker bereiten, um ihn nachher zur Weingährung anzuwenden, so erhält man die mit Hilfe von Malzschrot erhaltene Stärkeauflösung 3 bis 4 Stunden lang bei $+70^{\circ}$, ohne sie vorher bis zu 100° zu erhitzen; nach dem Erkalten wird sie mit Hefe versetzt, worauf sie in Weingährung übergeht. Dieser Vorgang ist es, worauf das Resultat beim Branntweinbrennen hauptsächlich beruht, und durch die Anwendung dieser Thatfachen dürften wohl in dieser technischen Operation sicherere Resultate als früherhin erhalten werden.

Nähere Be-
standtheile
im Dextrin.

Bei Untersuchung des Dextrins, welches mit Hilfe von Diastas gebildet wird, ergab es sich, daß es eigentlich ein Gemenge aus 3 Substanzen ist, wo-

von eine, nämlich Stärkezucker, in Alkohol löslich ist, die beiden anderen aber darin unlöslich sind. Diese beiden sind es eigentlich, welche Biot's und Persoz's Dextrin ausmachen. Wird dieses nach dem Trocknen mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich ein Theil darin auf, ein anderer bleibt ungelöst zurück. Dieser in kaltem Wasser unlösliche Rückstand ist um so gröfser, je weniger vollständig die Dextrinbildung war. Er ist daher sehr gering, wenn sie mit Schwefelsäure geschah, und in viel gröfserer Menge im Dextrin von Diastas. Liest man die Beschreibung seiner Eigenschaften, so ist es ganz klar, dafs es die noch unveränderte Stärkesubstanz ist, die sich während der Operation in Wasser gelöst hat, gleich wie sie es ohne die Gegenwart von Diastas gethan haben würde, nur vielleicht in geringerer Menge. Auch hat sie die charakteristische Eigenschaft der Stärke, von Jod blau gefärbt zu werden, die weder der Zucker, noch das eigentliche, in kaltem Wasser lösliche Dextrin, noch die völlig von Stärke befreiten Tegumente haben, was zeigt, dafs bei dem Uebergang der Stärke aus ihrer ursprünglichen Modification auch ihre Reaction mit Jod verloren geht. Auf nassem Wege kann aus der gemischten Auflösung von Dextrin und unveränderter Stärkesubstanz letztere mit Barythydrat ausgefällt werden. Die Barytverbindung ist in reinem Wasser löslich, und gibt, durch Kohlensäure zersetzt, die Stärkesubstanz unverändert wieder. Weder diese, noch das eigentliche Dextrin kann mit Hefe in Gährung versetzt werden. Ich übergehe ganz ihre Theorie der Kleisterbildung beim Kochen von Stärke mit Wasser. Genau dasselbe haben wir schon vorher gewufst; es bekommt nur leicht das Ansehen einer neuen Entdeckung, da über die Natur der

Stärke unrichtige Ansichten so allgemein geworden sind.

Die Angaben über das Diastas und seine Wirkungen hat in Raspail *) einen Widersacher gefunden, der erklärt, daß die Wirkungen des Malzes auf die Stärke von Essigsäure herrühren, die beim Keimen entwickelt werde, und daß er alle Erscheinungen nachgemacht habe, indem er Mehl mit Essigsäure behandelt, verdünnt, filtrirt und mit Stärke behandelt habe. Auf diesen Einwurf möchte wohl durchaus kein Werth zu legen sein.

Jodstärke.

Lassaigne **) hat einige Versuche über die blaue Verbindung von Jod mit Stärke angestellt. Sie kann in aufgelöster Form erhalten werden, so wie auch das Innere der Stärke vom Jod durchdrungen und blau gefärbt werden kann, ohne daß die Hülle zerstört und die Masse aufgelöst wird. Um die lösliche Verbindung zu erhalten, zerreibt man Stärke auf einem Reibstein mit dem Läufer, bereitet auf diese Weise eine Lösung in kaltem Wasser, die filtrirt und mit etwas überschüssigem Jod vermischt wird. Dieses löst sich zu einer indigblauen Verbindung auf, die man im luftleeren Raum über Schwefelsäure abdunstet; die Jodstärke bleibt in Gestalt schwarzer, halb aufgerollter Schuppen zurück, und ist in Wasser mit blauer Farbe wieder auflöslich. Diese Verbindung besteht aus 41,79 Jod und 58,21 Stärkesubstanz. Diefes stimmt fast genau mit 6 Atomen Stärke und 1 Doppelatom Jod (das Atom der Stärke zu 3648,0 gerechnet). Diese Lösung verliert ihre blaue Farbe im Sonnenlicht, indem sich das Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VII. 220.

**) Journ. de Ch. med. IX. 649. 705.

wandelt; dasselbe wird, aus leicht einzusehenden Gründen, durch Phosphor, Metalle, Alkalien und Salzbasen bewirkt. Schwefel wirkt nicht darauf. Blutlaugenkohle schlägt das Jod nieder und vernichtet auf diese Weise die Farbe. Concentrirte Säuren schlagen sie aus ihrer Lösung in Wasser unverändert nieder. Wird die blaue Lösung in offenen oder verschlossenen Gefäßen erhitzt, so verliert sie bei einer gewissen Temperatur die Farbe; nämlich bei $+71^{\circ},5$, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, und bei ungefähr 90° , wenn sie concentrirter ist; beim Erkalten kommt aber die Farbe wieder hervor. Diefes findet auch mit der in der Flüssigkeit aufgeschlämmten, gebläuten Stärke statt. Wird die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so kommt nachher die Farbe beim Erkalten nicht wieder; aber durch ganz wenig Chlor kann sie wieder hervorgebracht werden. Das Wiedererscheinen der blauen Farbe scheint demnach nur ein Farbenphänomen, ohne Aenderung in der Zusammensetzung, zu sein, während sich dagegen Jodwasserstoffsäure gebildet hat, wenn sie nicht wieder von selbst erscheint. Eine Lösung von Jod in Wasser verliert ebenfalls die Farbe, wenn sie in einem verschlossenen Gefäße bis zum Sieden erhitzt wird, weil sich Jodwasserstoff und Jodsäure bilden. — Allein nicht bloß Chlor stellt die blaue Farbe wieder her, sondern auch Salzsäure und Oxalsäure, die dabei eine gegenseitige Zersetzung der Jodsäure und der Jodwasserstoffsäure zu determiniren scheinen.

Guérin Vary *) hat eine Analyse der Stärke mitgetheilt, die leider nicht mehr Vertrauen zu verdienen scheint, als die im vorigen Jahresber. mitgetheilt. Analyse der Stärke.

*) Journ. de Ch. med. IX. 540.

theilte Analyse des Gummi's. Er nimmt nicht weniger als 3 Bestandtheile in der Stärke an. 2,96 Proc. davon sind Tegumente, und die übrigen 97,04 bestehen aus zwei Substanzen, von denen die eine, die er Amidinē nennt, in kaltem Wasser, die andere, die Amidin genannt wird, nur in kochendem Wasser löslich ist. Die Hüllen aber bekommen den Namen Amidin tegumentaire.

Die ganze Stärke findet er zusammengesetzt aus 43,64 Kohlenstoff, 6,26 Wasserstoff und 50,10 Sauerstoff, woraus er die Formel $C^6 H^{10} O^5$ berechnet. Diefs gibt das Atomgewicht = 1021,09. Sowohl durch die Analyse als die Sättigungscapacität habe ich dasselbe entweder zu 1216 oder zu dem 3fachen dieser Zahl gefunden. Obgleich also die Zahlen von meiner Analyse, nach richtigeren Thatsachen berechnet, als wir vor 20 Jahren hatten, fast mit den von Guérin gefundenen übereinstimmen, so ist es doch klar, dafs die ungleiche relative Anzahl zwischen den Atomen, die er von jenen kleinen Verschiedenheiten herleitet, nicht richtig sein könne, da dadurch der Werth des Atomgewichts um $\frac{1}{3}$ verändert wird. Die von Guérin gefundenen zwei besonderen Bestandtheile betreffend, so verhält es sich so damit, dafs der eine von ihnen, der in kaltem Wasser nicht lösliche, doch in geringer Menge in Wasser löslich ist, und mit Hülfe desselben, und namentlich mit Hülfe der Wärme, nach und nach in den löslichen umgeändert wird, den wir oben unter dem Namen von Dextrin abgehandelt haben, und der ein Product der Einwirkung anderer Reagentien auf die innere Masse der Stärkekörnchen ist. Der lösliche Bestandtheil besteht nach seiner gänzlich uncontrolirten Analyse aus $C^5 H^{11} O^5$. Die Hüllen sollen

aus $C^7H^{10}O^4$ bestehen. Sie enthalten fast 10 Proc. Kohlenstoff mehr als die Stärke. Da sie von Jod gebläut wurden, so enthielten sie offenbar noch eigentliche Stärkesubstanz. Die letztere, oder was er Amidin soluble nennt, enthält ganz dieselbe relative Menge der Bestandtheile wie die Hüllen. — Um ein Urtheil über die Zuverlässigkeit in Guérin's Angaben zu fällen, braucht man nur folgende Bemerkung zu machen: von 10 Th. auf dem Reibstein geriebener Stärke lösen 1000 Th. kaltes Wasser etwas mehr als 1 Th. auf, der nach dem Eintrocknen nur zu einem ganz geringen Theil in kaltem Wasser löslich ist. Der Rest besteht also aus Tegumenten und Amidin, und enthält 53 Proc. Kohlenstoff, während die Stärke im Ganzen zwischen 43 und 44 gibt. Die Stärke im isländischen Moos soll nach ihm aus $C^5H^{11}O^5$ bestehen, also ganz dieselbe Zusammensetzung haben, wie der in kaltem Wasser lösliche Theil der anderen Stärke. Er reinigt jene Stärke dadurch, dafs er ihre Auflösung in kochendem Wasser mit Alkohol fällt, den Niederschlag damit wäscht, wieder in kochendem Wasser auflöst und zur Trockne verdunstet. Sie wird dann nicht, wie gewöhnlich, schwarz, sondern blofs gelblich. Im Uebrigen gibt er an, dafs 1 Th. dieser Stärke, mit 6 Th. Salpetersäure von 1,34 gelinde erhitzt, 48 Proc. von der syrupdicken Säure gibt, die er Acide oxalhydrique genannt hat.

Endlich wäre noch zu erwähnen, dafs Ras- Raspail's
pail *) eine Menge microscopischer Untersuchun-
gen über die Stärke aus verschiedenen Pflanzen, Stärke.
über Pollen und über Lupulin mitgetheilt hat. In

*) Pharm. Centralbl. 1833, p. 559,

Betreff der Resultate muß ich auf die citirte Angabe verweisen.

Zuckerbildung beim Keimen.

De Saussure *) hat über die beim Keimen stattfindende Zuckerbildung Versuche angestellt. Sie beweisen, daß dabei aus der Luft Sauerstoffgas absorbiert, und daß, wenn die keimenden Samen zusammenliegen, die Temperatur über die der umgebenden Luft erhöht wird, jedoch stets so unbedeutend ($\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Grad), daß niemals diese Temperatur-Erhöhung als ein zur Beschleunigung des Keimens mitwirkender Umstand betrachtet werden kann, wenn die Körner einzeln keimen. Folgende analytische Resultate zeigen mit einem Ueberblick die Veränderung der Materie unter dem Keimen:

| Waizen vor dem Keimen. | Nach d. Keimen. | Nicht gekeimter W., der 6 Monate lang ohne Luftzutritt unter Wasser gelegen hat. |
|------------------------|-----------------|--|
| Stärke 73,72 | 65,80 | 61,81 |
| Gluten 11,75 | 7,64 | 0,81 |
| Dextrin 3,46 | 7,91 | 1,93 |
| Zucker 2,44 | 5,07 | 10,79 |
| Eiweiß 1,43 | 2,67 | 8,14 |
| Kleie 5,50 | 5,60 | 4,07. |

Bei den Versuchen, die er anstellte, um* ausfindig zu machen, welche Substanz in den Samen die Umwandlung der Stärke in Zucker veranlaßt, ging er von Kirchhof's Idee aus, daß diese Eigenschaft beim Kleber zu suchen sei, und als er die Wirkung der dreierlei Substanzen, in die Beccaria's Gluten zerlegt werden kann, mit einander verglich, nämlich des Pflanzeneiweißes, des Pflanzenleims oder eigentlichen Glutens, und der schleimigen, stickstoffhaltigen

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 188.

Substanz, die früher noch nicht benannt war, und die er nun Mucin nennt, so ergab es sich, daß diese vor allen in einem solchen Grade diese Eigenschaft besaß, daß Pflanzeneiweiß und Pflanzenleim, von Mucin völlig befreit, kaum etwas Stärke in Dextrin oder Zucker verwandeln konnten, während dagegen das Mucin von 100 Th. Stärke 22 Th. in Zucker, und 15 Th. in Dextrin verwandelt hatte. Beccaria's Kleber, d. h. das noch nicht geschiedene Gemenge von Mucin mit den beiden anderen Bestandtheilen, verwandelt $14\frac{1}{2}$ Proc. Stärke in Zucker und $16\frac{1}{2}$ in Dextrin. Inzwischen ist diese Zuckerbildung nicht zu vergleichen mit der durch Malzschrot bewirkten, woraus er schließt, daß das Malz noch eine wirksamere Substanz als das Mucin enthalten müsse. Da seine Versuche älter sind als die Entdeckung vom Diastas, so zeigen sie einerseits, daß er richtig geurtheilt habe, andererseits, daß die Zuckerbildung aus Stärke noch durch andere vegetabilische Substanzen als Diastas bewirkt werden könne.

Mucin.

De Saussure gibt eine, von der meinigen verschiedene, eigenthümliche Bereitungsmethode des Mucins an. Der Kleber wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung kochendheiß abfiltrirt, mit einem gleichen Volumen Wassers vermischt und bis zu $\frac{1}{16}$ abgedampft, wobei sich der Pflanzenleim ausscheidet und das Mucin in der Auflösung bleibt, die nun zur Trockne verdunstet werden kann. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 4 Th. Mucin auf. Die Lösung wird sowohl von schwefelsaurem Eisenoxyd als von Galläpfelinfusion stark gefällt; nicht gefällt wird sie von Quecksilberchlorid, eben so wenig von neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd.

Mannazucker.

Pelouze und Jules Gay-Lussac *) haben gezeigt, daß der Mannazucker, der im Runkelrübensaft nicht enthalten ist, sich darin in großer Menge bildet, wenn der Saft, für die Erzeugung von Milchsäure, in die sogenannte schleimige Gährung versetzt wird. Aus der bis zur Syrupdicke eingedampften Flüssigkeit schießt der Mannazucker sehr unrein an. Persoz **) hat übrigens gezeigt, daß der Mannazucker durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht in Traubenzucker umgewandelt wird.

Fette Oele.
Palmöl, seine
Bleichung.

Michaëlis ***) gibt folgende Methode zur Entfärbung des Palmöls an (vergl. die im vorigen Jahresb., p. 291., bereits mitgetheilte Methode). Man schmilzt das rohe röthliche Palmöl, vermischt es mit $\frac{1}{16}$ fein geriebenem Braunstein, und hält es damit ungefähr 10 Minuten lang geschmolzen; alsdann setzt man das halbe Volumen kochenden Wassers hinzu, bringt die Masse ins Kochen und mischt vorsichtig $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Oels Schwefelsäure hinzu. Nach einige Zeit lang fortgesetztem Umrühren läßt man erkalten. Das Oel hat nun eine grünlichgelbe Farbe, die in der Sonne sehr schnell ausbleicht.

Oel von Evo-
nymus euro-
pæus.

Riederer †) hat über das Oel aus den Beeren von Evonymus europæus einige Versuche angestellt. Dieses Oel wird in der Schweiz durch Auspressen gewonnen, und sowohl als Brennöl, als auch als Haaröl gegen Ungeziefer gebraucht. Es enthält eine sehr bittere Substanz, die nach der Verseifung mit Talkerde mit Alkohol sich auszie-

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 412.

**) Journ. de Ch. med. IX. 419.

***) Poggend. Annal. XXVII. 632.

†) Pharm. Centralbl. 1833, p. 452.

hen läßt, und eine gelbe, harzartige Substanz von durchdringend bitterem Geschmack darstellt. Sie ist in Wasser, welches Essigsäure enthält, löslich, und kann in dieser Verbindung erhalten werden, wenn eine Lösung des Oels in einem Gemenge von Alkohol und Aether mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol gefällt, und der Niederschlag alsdann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Riederer nennt diese Substanz Evonymin, und hält sie für eine vegetabilische Salzbase. Das verseifte Oel gibt bei der Destillation mit Wasser und Phosphorsäure eine flüchtige Säure, die mit der aus dem Crotonöl analog sein soll.

Dumas *) hat die Zusammensetzung verschiedener flüchtiger Oele untersucht. Als einen allgemeinen Unterschied zwischen denselben gibt er an, daß die leichten, auf Wasser schwimmenden in ihrer Art basische oder niedrigste Oxydationsgrade, die schweren dagegen höchste Oxydationsgrade seien und die Rolle von Säuren spielen. Unter den letzteren hat er jedoch nur erst ein einziges untersucht, nämlich das Nelkenöl, von dem schon Bonastre zeigte, daß es sich mit Basen verbinden und krystallisirende Salze geben kann (Jahresbericht 1829, p. 258.). Was für Vorsichtsmaafsregeln genommen wurden, um dieses Oel in vollkommen reinem Zustand zu erhalten, findet man nicht angegeben. Von Wasser wurde es durch Digestion mit Chlorcalcium zwischen $+60^{\circ}$ und 80° befreit, wobei das Salz das Wasser aufnahm und schmolz, und das Oel abgessen werden konnte. Die einzige Art, die glückte, um die Sättigungscapacität des Nelkenöls zu bestimmen, war, daß man von einer abgewoge-

*Flüchtige
Oele.
Versuche
über ihre
Zusammen-
setzung.*

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 166.

nen Menge Oels über Quecksilber in einer Glocke Ammoniakgas absorbiren liefs. 0,653 Grm. Oel nahmen 83 Centimeter Ammoniakgas auf, was 985 auf 100 Th. Oel entspricht. Die Verbindung ist krystallisirt und glänzend. Berechnet man darnach das Atomgewicht des Oels, so bekommt man 2200 dafür. Durch die Verbrennung des Oels, die schwierig zu bewirken ist und eine sehr lange Strecke glühenden Kupferoxyds erfordert, wurde folgende Zusammensetzung erhalten:

| | Gefunden. | Atomw. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 70,04 | 20 | 70,02 |
| Wasserstoff | 7,88 | 26 | 7,42 |
| Sauerstoff | 22,08 | 5 | 22,56. |

Hiernach ist das Atomgewicht 2192,9. Dumas scheint aber hierbei außer Acht gelassen zu haben, daß nur wasserhaltige Säuren mit Ammoniak krystallisirte Salze bilden, daß also wenigstens 1 Atom Wasser abgezogen werden muß, dem gemäß die richtige Formel für die wasserfreie Säure $C^{20}H^{24}O^4$ wäre. Zur Bestimmung eines Wassergehalts in der Säure, die doch jetzt selten bei dergleichen Analysen versäumt wird, sind keine Versuche angestellt worden.

Analyse des
Cariophyllins
u. Nelkenöl-
Stearoptens.

Ferner hat er zwei andere Substanzen analysirt, nämlich einen blättrig krystallisirten, perlmutterglänzenden Körper, der sich aus dem über Nelken destillirten Wasser abgesetzt hatte. Es soll dieß ein neuer Körper sein, über dessen übrige Eigenschaften nicht ein Wort gesagt wird. Er gab 72,25 Kohlenstoff, 7,64 Wasserstoff, 20,11 Sauerstoff. Daraus wurde die Formel $C^{20}H^{24}O^4$ berechnet; wäre aber diese Formel richtig, so hätte der Kohlenstoffgehalt zu 73,55 ausfallen müssen.

Ein Fehler von $1\frac{1}{2}$ Proc. im Kohlenstoffgehalt ist gröfser, als man bei einer so einfachen Analyse für möglich halten kann. Man sieht, es ist diefs dieselbe Formel wie für die supponirte wasserfreie Säure im Nelkenöl, also dasselbe Oel, weniger einem Atom Wasser. Endlich hat er noch einen dritten Körper analysirt, der unter dem Nahmen Cariophyllin beschrieben wird, ohne dafs er aber das Geringste darüber äufsert, ob es das Cariophyllin ist, welches mittelst Alkohol aus den Gewürznelken ausgezogen wird (Jahresb. 1827, p. 261.), oder ob es die, mit der Länge der Zeit aus dem Nelkenöl gebildete, stearoptenartige Substanz ist, die ebenfalls den Nahmen Cariophyllin erhalten hat (Jahresbericht 1833, p. 236.). Diese Substanz war kaum schmelzbar ohne anfangende Zersetzung. Das Resultat der Analyse stimmte gut mit folgender Formel: $C^{20}H^{32}O^2$. Eine Zusammensetzung, die anzeigen soll, dafs bei der Bildung dieses Körpers von seinen übrigen Bestandtheilen 3 Atome Wasser zersetzt wurden, und dafs sich davon die 6 Atome Wasserstoff zu dem Nelkenöl hinzu addirt haben. Im Uebrigen bemerkt Dumas, dafs diese Zusammensetzung ganz mit der des Camphers *) übereinkommt, wenn man die halbe Anzahl von Atomen annimmt.

Das Nelkenöl ist auch von Ettling **) untersucht worden. Die Versuche darüber hat er unter der Leitung von Liebig angestellt. Das Resultat derselben weicht von dem von Dumas erhaltenen ab. Nach Ettling besteht das Nelkenöl aus zwei Oelen, die von einander geschieden werden können, wenn man es mit einer starken Kalilauge ver-

Analyse des
Nelkenöls,
von Ettling.

*) Jahresb. 1834, p. 295

**) Annalen d. Pharm. IX. 68.

setzt und destillirt, das eine geht dann mit dem Wasser über, und das andere bleibt mit dem Kali verbunden. Das erstere ist durchaus indifferent. Es ist farblos, stark lichtbrechend, kocht zwischen $+ 142^{\circ}$ und 143° , und besteht, nach einer von Ettling angestellten Analyse, aus 88,38 Kohlenstoff und 11,77 Wasserstoff (Ueberschufs 0,15) $= C^{10}H^{16}$, was, wie wir weiter unten sehen werden, die Zusammensetzung des Terpenthinöls und mehrerer anderer flüchtiger Oele ist. Es verbindet sich in großer Menge mit trockenem Salzsäuregas, aber die Verbindung ist flüssig. — Das mit Kali verbundene Oel nennt Ettling *Nelkensäure*. Man erhält sie, wenn man das Kali mit Schwefelsäure sättigt und die Lösung destillirt. Sie ist klar, farblos, röthet Lackmus und verbindet sich mit Salzbasen. Mit Baryt und Kali gibt sie lösliche und krystallisirbare Salze. Ihr spec. Gewicht ist 1,079, und ihr Siedepunkt $+ 245^{\circ}$. Ihre Zusammensetzung war:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 72,6327 | 24 | 72,7486 |
| Wasserstoff | 7,4374 | 30 | 7,4233 |
| Sauerstoff | 19,9297 | 5 | 19,8281. |

Ihr Atomgewicht ist hiernach 2521,682. Auf einen Wassergehalt scheint auch Ettling keine Rücksicht genommen zu haben. Da ihre Salze, gleich den essigsauren, beim Abdampfen alkalisch werden, so ist es schwierig, durch ihre Analyse das Atomgewicht zu bestimmen. Mit Bleioxyd gibt sie zwar eine unlösliche Verbindung, sie wird aber beim Auswaschen verändert, und wird überdies in ungleichen Sättigungsgraden erhalten. Eines dieser Salze bestand aus 62,61 Bleioxyd und 37,39 Nelkensäure, was das Atomgewicht $= 2498,334$ gibt, wenn man

annimmt, daß dieses Salz aus 1 Atom neutralem Salz und 2 Atomen Bleioxyd besteht. Leitet man trocknes Ammoniakgas über Nelkensäure, so nehmen 1,906 Th. Säure 0,093 Th. Ammoniak auf. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen gehen 0,093 Th. Ammoniak weg. Beim abermaligen Hindurchleiten von Ammoniak wurde wieder so viel aufgenommen, daß 1,906 Th. Säure mit 0,079 Th. Ammoniak verbunden waren. Das hiernach berechnete Atomgewicht ist 5174,6, was hinlänglich nahe 2 Atome Nelkensäure ausweist. Inzwischen scheinen die zur Controlirung des Atomgewichts angestellten Versuche nicht die Zuverlässigkeit zu haben, die man in einer Angabe wünschen sollte, wo die Resultate im Ganzen so wesentlich von den Angaben eines so ausgezeichneten Chemikers, wie Dumas, abweichen. Ettling fand übrigens das noch gemischte Nelkenöl zusammengesetzt aus 74,6279 Kohlenstoff, 8,1532 Wasserstoff und 17,2189 Sauerstoff.

Bei Vergleichung der Versuche von Ettling und Dumas entsteht immer die Ungewißheit, ob aus des letzteren Oel das indifferente Oel abgetrennt war oder nicht. Dumas hat angeblich sein Oel von Bonastre erhalten, der schon vor längerer Zeit angegeben hatte, daß man dieses Oel durch Destillation mit Alkali reinigen könne. Es ist also wahrscheinlich, daß es rein gewesen sei, was noch mehr dadurch bestärkt wird, daß Dumas mehr Sauerstoff als Ettling gefunden hat, womit auch der Umstand übereinstimmt, daß sein Oel mehr Ammoniak aufnahm. Berechnet man aber die Versuche, so findet man, daß Dumas's Oel doppelt so viel Ammoniak aufnahm als Ettling's Oel, so daß, wenn man das von dem letzteren gefundene Maximum statt der, von ihm wohl nicht mit

hinreichendem Grund gewählten Zwischenzahl nimmt, das Atomgewicht 4395,6 wird, das heißt nahe das doppelte von dem von Dumas gefundenen. Es bleibt dann noch die Frage übrig: kann sich das Nelkenöl durch Aufbewahrung mit der Zeit verändern, und haben also diese Chemiker wirklich ungleich beschaffene Producte untersucht, oder sind die Versuche des einen von ihnen fehlerhaft gewesen, und auf welcher Seite liegt der Irrthum?

Senföl.

Dumas und Pelouze *) haben das flüchtige Senföl untersucht. Das untersuchte Oel ist ordentlich beschrieben worden, und seine Eigenschaften waren folgende: farblos, äußerst reizender Geruch, 1,015 spec. Gewicht, $+143^{\circ}$ Siedepunkt, löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der Alkohollösung durch Wasser gefällt. Löst in der Wärme Schwefel und Phosphor auf, die sich beim Erkalten wieder absetzen. Chlor wird dadurch in Salzsäure verwandelt. Salpetersäure zerstört dasselbe mit Heftigkeit, und es bleibt zuletzt eine stark schwefelsäurehaltige Flüssigkeit übrig. Von Alkalien wird es zersetzt, unter Bildung von Schwefelalkali und Schwefelcyanalkali, und unter Entwicklung von Ammoniak nebst anderen noch nicht näher bestimmten Stoffen. Das Oel wurde auf folgende Art analysirt: Der Schwefelgehalt wurde durch Salpetersäure oxydirt. 0,885 Oel gaben 1,300 schwefelsauren Baryt. Der Stickstoff wurde dem Volum nach bestimmt, und als mit Feuchtigkeit gesättigt berechnet; das Kohlensäuregas wurde zuerst über Chlorcalcium, zur Absorption des Wassers, und dann über Bleisuperoxyd, zur Entfernung der schwefeligen Säure, geleitet. Die Analyse gab:

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 181.

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 49,98 | 32 | 49,84 |
| Wasserstoff | 5,02 | 40 | 5,09 |
| Stickstoff | 14,45 | 8 | 14,41 |
| Schwefel | 20,25 | 5 | 20,48 |
| Sauerstoff | 10,30 | 5 | 10,18. |

Man muß gestehen, daß das berechnete Resultat so ungewöhnlich gut mit dem gefundenen übereinstimmt, daß man es bei einer Analyse, die aus so vielen einzelnen Versuchen zusammengesetzt ist, bewundernswürdig nennen kann. Das Atomgewicht wird 4912,4 *). Das spec. Gewicht des gasförmigen Senföls war 3,40. Versucht man eine Berechnung darüber, so findet man, daß das Gas einen 15,9, also so gut wie 16mal so großen Raum einnimmt, als wenn sich die oben angeführte Anzahl einfacher Atome zu einem einzigen Volumen condensirt hätten. Dumas, der das Atomgewicht bloß $\frac{1}{4}$ so hoch annimmt, und dessen Formel für die Zusammensetzung des Senföls also aussieht: $C^8 H^{10} N^2 S^4 O^4$, findet, daß diese zusammen 4 Volumen ausmachen, woraus ein spec. Gewicht von 3,37 folgen würde, oder ein Fehler von nur 0,04 in dem directen Versuch.

Von den Alkalien wird das Senföl zwar auf nassem Wege zersetzt; setzt man es aber der Einwirkung von wasserfreiem Ammoniakgas aus, so saugt es dasselbe auf und vereinigt sich damit zu einem krystallisirten Körper, der kein gewöhnliches

*) Dumas hat seine eigene Art zu rechnen, er bekommt das Atom halb so schwer, und mit $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff und $\frac{1}{2}$ Atom Schwefel. Diese Art, die Atomgewichte zu vermindern, wird nur von ihm gebraucht. Er rechnet sogar mit $\frac{1}{4}$ Atomen.

Ammoniaksalz mehr ist, da er nicht mehr in Senföl und Ammoniak zerlegbar ist. 0,41 Grm. Oel nahmen, bei $+13^{\circ}$ und 0^m,753 Barometerhöhe, 100 Cub. Centimeter trocknes Ammoniakgas auf, was beweist, daß sich beide Körper zu gleichen Volumen mit einander verbinden. Bei einer durch Verbrennung angestellten Analyse dieses neuen Körpers wurde eine damit ganz übereinstimmende Zusammensetzung gefunden, nämlich $C^{32} H^{64} N^{16} S^5 O^5 = C^{32} H^{40} N^6 S^5 O^5 + 4 NH^3$. Dumas und Pelouze rechnen ihn daher zur Klasse der Amide; allein es ist klar, daß er in dieselbe Kategorie wie, nach Liebig's Analyse, das Asparamid gestellt werden muß. Dieser Körper kann auch dadurch dargestellt werden, daß man das Senföl einige Zeit lang unter concentrirtem Ammoniak läßt; nach einigen Tage findet man es in diese Masse verwandelt, die im Wasser löslich ist, und die, im Fall sie gefärbt ist, durch Blutlaugenkohle entfärbt, und nach dem Abdampfen in rhombischen Prismen krystallisirt erhalten werden kann. Dieser Körper hat einen bitteren Geschmack, ist aber ohne Geruch; schmilzt bei $+70^{\circ}$. Alkalien entwickeln daraus Ammoniak, aber erst beim Kochen und langsam, wie es bei einer allmählig fortschreitenden Zersetzung der Fall ist. Von Salpetersäure wird er mit Heftigkeit zersetzt. Das Senföl ist auf keine Weise wieder daraus darzustellen. Dumas und Pelouze betrachten das Senföl als das Oxyd eines stickstoffhaltigen Radicals (aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff), in welchem der halbe Sauerstoffgehalt durch Schwefel ersetzt ist.

Terpenthinöl. Eine für die Kenntniß der vegetabilischen Zusammensetzung, und namentlich der der flüchtigen Oele, höchst wichtige Arbeit, ist unter Liebig's

Leitung von dessen Schülern Blanchet und Sell ausgeführt worden *). Ihre erste Arbeit betrifft das Terpenthinöl mehrerer Pinusarten. Es kommen mehrere Arten dieses Oels im Handel vor, die sie einzeln untersuchten, nachdem sie dieselben zuerst mit Wasser rectificirt, und dann über Chlorcalcium getrocknet hatten. Die Verbrennungsversuche gaben:

| Oel von Pinus picea. | | Templinöl **). | | Gewöhl. käuf. | | At. | Rechnung. |
|----------------------|---------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----|-----------|
| Siedepunkt + 155°. | | Siedep. + 165°. | | Siedep. + 150°. | | | |
| Kohlenstoff | 88,67 , 88,42 | 87,95 | 88,19 | 87,56 | 88,05 | 10 | 88,46 |
| Wasserstoff | 11,40 11,64 | 11,62 | 11,67 | 11,33 | 11,57 | 16 | 11,54 |
| | 100,07 100,06 | 99,57 | 99,86 | 98,89 | 99,62 | | |

Hieraus geht also hervor, daß das Terpenthinöl einerlei Zusammensetzung hat, von welcher Pinusart es auch abstamme, und wie verschieden es auch riechen mag; ferner, daß es keinen Sauerstoff enthalten kann, wie Oppermann aus seinen Versuchen schloß (Jahresb. 1833, p. 232.), und endlich, daß das von Dumas angegebene Resultat, Jahresbericht 1834, p. 295., vollkommen richtig ist.

Wird Terpenthinöl einige Zeit lang in einer Temperatur von $+50^{\circ}$ erhalten, so sublimirt sich daraus eine krystallinische Substanz in zusammengegruppirtten Prismen. Dieser flüchtige Körper schmilzt bei $+150^{\circ}$ und fängt schon bei $+155^{\circ}$ an sich zu verflüchtigen. Bei seiner Verflüchtigung läßt er sich nicht an der Lichtflamme anzünden. Er wird von 22 Th. kochenden und von 100 Th. kalten Wassers gelöst. In Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist er leicht löslich. Aus Mohnöl, welches man damit in der Wärme gesättigt hat, schießt

Terpenthin-
Stearopten.

*) Annalen d. Pharm. VI. 261.

**) Angeblich von Pinus Mugho herstammend.

er beim Erkalten an, aber nicht aus Terpenthinöl. Es ist schwer, ihn von diesem völlig frei zu bekommen. Die Analyse gab:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 70,91 | 5 | 70,19 |
| Wasserstoff | 12,05 | 10 | 11,44 |
| Sauerstoff | 17,04 | 1 | 18,36. |

Die Abweichung von der gefundenen Zahl hatte, wie sie annehmen, in noch etwas anhängendem Terpenthinöl ihren Grund. Die Formel ist $C^{10}H^{16} + 2H = 2C^5H^{10}O$. Dieser Körper kann also dadurch entstanden sein, daß sich 2 Atome Wasser mit 1 Atom Terpenthinöl verbunden haben, um 2 Atome von diesem Stearopten zu bilden.

Terpenthin-
oder künstli-
cher Cam-
pher.

Bekanntlich gibt das Terpenthinöl, wenn es mit Salzsäuregas gesättigt wird, zwei Verbindungen, von denen die eine flüssig, die andere krystallisirbar ist und den Geruch des Camphers hat, woher der Name künstlicher Campher. Durch sehr genaue Versuche fanden die genannten Chemiker diese letztere Verbindung zusammengesetzt aus 70,20 Kohlenstoff, 10,01 Wasserstoff und 19,48 Chlor, was mit $C^{10}H^{16} + HCl$, oder 1 Atom Terpenthinöl und 1 Atom Salzsäure, oder, nach dem von Dumas bestimmten spec. Gewicht des Terpenthinölgases *), einem Volumen von jedem übereinstimmt. Hierdurch ist also auch Dumas Berechnung der Oppermann'schen Resultate gerechtfertigt.

Da es ihnen nicht gelang, die liquide, nicht krystallisirende Verbindung von Salzsäuregas und Terpenthinöl völlig rein zu erhalten, so nahmen sie keine Analyse damit vor. Das von Oppermann

zu-

*) Jahresb. 1834, p. 295.

zuerst dargestellte Oel *), welches durch Zersetzung der mit kaustischer Kalkerde destillirten krystallisirten Verbindung entsteht, hatte einen aromatischen Geruch, oxydirte nicht Kalium, nachdem es von Wasser befreit war, und wurde nicht fest bei 0°. Sein spec. Gewicht war 0,87, sein Siedepunkt +145°. Seine Zusammensetzung war $C^{10}H^{16}$, also ganz die des Terpenthinöls. Das Oel, welches aus der flüssigen Verbindung von Terpenthinöl und Salzsäuregas, durch Zersetzung mit Kalk, erhalten wurde, hatte 0,86 spec. Gew. und +134° Siedepunkt. Es wurde nicht analysirt, sondern seine, mit den vorhergehenden Oelen isomerische Zusammensetzung nur vermuthet. Da diese beiden Salzsäure-Verbindungen darauf hinzuweisen scheinen, daß das Terpenthinöl aus zwei isomerischen Oelen gemengt sei, deren ungleiche relative Proportionen die genannten Chemiker als die Ursache der Verschiedenheit zwischen den Oelen der verschiedenen Pinusarten betrachten, so nannten sie dasjenige Oel, welches mit Salzsäure die feste Verbindung gibt, Peucil, und das andere Dadyl, welche Namen von den griechischen Namen für Tanne und Fichte, und von $\psi\lambda\eta$, Stoff, abgeleitet sind. In Betreff des von Oppermann gefundenen Sauerstoffgehalts im Terpenthinöl, so leiten sie ihn davon her, daß derselbe das Terpenthinöl über Chlorcalcium destillirt habe, wozu eine Temperatur erforderlich sei, bei der das Chlorcalcium wieder Wasser abgebe, während dagegen durch bloße Digestion des Oels mit dem Salz das Wasser leicht zu entfernen sei.

Peucil und
Dadyl.

Sie analysirten ferner das Colophonium, und Colophon, fanden es genau so wie den Campher zusammenge-
Vergleichung

*) Jahresb. 1833, p. 233.

seiner Analyse mit der des Terpen-
thinöls.

setzt $= C^{10}H^{16}O$, oder aus 1 Atom Terpen-
thinöl und 1 Atom Sauerstoff; und da es aus zwei Harzen
besteht, so nehmen sie beide als isomerische Oxyde
isomerischer Radicale an. Es ist sehr wohl mög-
lich, daß dies richtig sei, allein so lange zwei Harze
zusammen eine atomistische Zusammensetzung zeigen
können, die keines derselben für sich hat, so darf
eine Vermuthung in einem so wesentlichen Verhält-
niß, wie dieses, nicht ohne directen Beweis gelassen
werden. Uebrigens weicht das Resultat ihrer Ana-
lyse sowohl von dem von Gay-Lussac und Thén-
nard, als auch von dem von De Saussure bedeu-
tend ab *).

Citronenöl
u. seine Ver-
bindung mit
Salzsäure.

Auf dieselbe Weise wurde von ihnen das Ci-
tronenöl analysirt. Sein spec. Gewicht war 0,847,
sein Siedepunkt $+167^{\circ}$. Der Verbrennungsversuch
gab 87,93 Kohlenstoff und 11,57 Wasserstoff, also
wieder dasselbe relative Verhältniß zwischen den
Bestandtheilen, wie im Terpen-
thinöl. Bekanntlich
gibt auch das Citronenöl mit Salzsäuregas zwei Ver-
bindungen, von denen die eine krystallisirbar, die
andere flüssig ist. Die krystallisirte schmolz bei
 $+43^{\circ}$ und sublimirte sich bei $+50^{\circ}$, konnte aber
bis zu 160° erhitzt werden, ehe sie ins Sieden kam,
wobei sie etwas zersetzt wurde. Sie erstarrte dann
nicht eher als bei $+20^{\circ}$. Die krystallisirte Verbin-
dung bestand nach der Analyse aus 57,78 Kohlen-
stoff, 8,81 Wasserstoff und 33,56 Chlör. Dies
weist ein solches Verhältniß aus, daß das Citro-

*) H. Rose hat mir privatim mitgetheilt, daß er Unver-
dorben's Silbinsäure, welche das eine von diesen Harzen
ausmacht, analysirt, und mit dem obigen Resultat übereinstim-
mend zusammengesetzt, das Atomgewicht aber 5mal größer
gefunden habe $= C^{50}H^{80}O^5$.

nenöl doppelt so viel Salzsäure aufnimmt, als das Terpenthinöl, dafs folglich das Atom des Citronenöls nur halb so schwer ist, als das des Terpenthinöls. Hiernach wäre, nach ihrer Berechnung, das Atom des Citronenöls $= C^5 H^8$, und das der Salzsäure-Verbindung $= C^5 H^8 + HCl$; allein da wir die Atomgewichte eigentlich mit dem des Sauerstoffs vergleichen, und die Sättigungsverhältnisse stets so sind, dafs 1 Atom Sauerstoff einem Doppelatom Salzsäure entspricht, so zeigt die Zusammensetzung der Salzsäure-Verbindungen dieser Oele, dafs das Atom des Terpenthinöls zu $C^{10} H^{12}$, und das des Citronenöls zu $C^{10} H^{16}$ angenommen werden müfste. Das aus der krystallisirten Verbindung abgeschiedene Citronenöl hatte einen, dem der Salzsäure-Verbindung ähnlichen Geruch. Bei $+15^\circ$ war sein spec. Gewicht 0,8569, sein Siedepunkt war $+165^\circ$. Im Uebrigen verhielt es sich ganz wie das Citronenöl. Dieses abgeschiedene Oel nennen sie Citronyl.

Citronyl.

Bei der Analyse wurde es ganz so wie das Citronenöl zusammengesetzt gefunden.

Dumas, der schon vor Blanchet und Sell mit demselben Resultate das Terpenthinöl und Citronenöl analysirt hatte (Jahresb. 1834, p. 296.), hat bei einer spätern Untersuchung auch ihre Verbindung mit Salzsäure analysirt, und hat dabei absolut dieselben Resultate erhalten *). Dumas fügt hinzu, dafs er bei der Destillation des, aus dem krystallisirten salzsauren Terpenthinöl abgeschiedenen Oels (des Peucils der Anderen) über Antimonkalium, vollkommen wieder Terpenthinöl mit seinem eigenen Geruch und seinem Kochpunkt bei $+165^\circ$ erhalten habe. Dasselbe fand er bei dem Citronenöl,

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 400.

bei dem er, nach der Abscheidung von der Salzsäure, den eigenen angenehmen Geruch des Citronenöls wieder fand. — Eine Wägung des gasförmigen Citronenöls wäre ein sehr interessanter Versuch gewesen; er scheint ihn aber nicht angestellt zu haben. Man könnte fragen: wenn das Atom des Citronenöls halb so schwer als das des Terpenthinöls ist, ist sein spec. Gewicht ebenfalls die Hälfte von dem des Terpenthinöls? Dumas schlägt für das Citronenöl den Namen Citrène, und für das Terpenthinöl den Namen Camphène vor, weil es das Radical des Camphers ausmache. Dieser letztere Umstand hängt übrigens durchaus davon ab, wie man das Atomgewicht annimmt. Wenn 1 Atom Sauerstoff von einem Doppelatom Chlor ersetzt werden soll, so muß das Citronenöl Camphén, und das Terpenthinöl irgend anders heißen. Indessen sind Dumas's Namen wohlklingend, was die von Blanchet und Sell nicht sind, und bei der Bildung von Namen sollte doch der Wohlklang eine Hauptsache sein.

Analyse mehrerer flüchtiger Oele.

Ich komme auf Blanchet's und Sell's Versuche zurück. Ehe ich ihre Zahlenresultate mittheile, werde ich einige ihrer Bemerkungen vorausschicken. Die Natur bringt öfters in einer Pflanze mehrere flüchtige Oele zugleich hervor, die verschiedene Consistenz haben, so daß das eine flüssig, ein anderes fest sein kann. Wir unterscheiden diese mit den Namen Elaeopten und Stearopten. Das Stearopten ist also schon in der Pflanze gebildet enthalten. Es ist flüchtig und sublimirbar, es läßt sich mit Wasser destilliren, ist in diesem unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether; hierher gehören der Campher und der feste Theil des Anis- und Fenchel-Oels. Andererseits setzt sich aus flüchtigen

Oelen, die für sich oder mit Wasser längere Zeit gestanden haben, ein krystallinischer Körper ab, der zwar schmelzbar ist, aber selten sich sublimiren läßt, ohne dabei zersetzt zu werden. Er unterscheidet sich außerdem dadurch vom Stearopten, daß er bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich ist und daraus in Krystallen erhalten werden kann. Setzt man seine Lösung in Alkohol dem Sonnenlicht aus, so scheidet sich Oel ab. Von der Art ist der oben erwähnte aus dem Terpenthinöl, und die Krystalle aus Petersilien- und Asarum-Oel. Die Zusammensetzung dieser Körper ist gewöhnlich so, daß sie durch die des Oels, plus 1 oder 2 Atomen Wasser, das sich mit ersterem vereinigt hat, ausgedrückt werden kann; gewiß sind sie nicht gewöhnliche Hydrate, da sich das Wasser nicht abscheiden läßt, sondern es sind nur seine Elemente mit dem Oel als einfache Bestandtheile verbunden. Diese Körper nennen sie Campher, z. B. Petersilien-Campher, Asarum-Campher. Mit der Bemerkung, daß es unrichtig ist, hierbei den Namen Campher anzuwenden, werde ich doch in der tabellarischen Aufstellung der Resultate ihre Namen beibehalten.

| Bestandtheile. | Anisöl. | Anis- Stearop- ten. | Fen- chelöl. | Fenchel- Stearop- ten. | Pfeffer- münzöl. | Pfeffer- münz- Stearop- ten. | Kubeben- Campher. | Assa- rumöl. | Assarum- Cam- pher *). | Petersi- lien- Campher. | Gewöhnl. Campher. | | | | | | | |
|----------------|---------|---------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|-----|-------|-------|----|-------|--------|----|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Proc. | At. | Proc. | At. | Proc. | At. | Proc. | At. | Proc. | At. | Proc. | At. | | | | | | |
| Kohlenstoff . | 81,35 | 81,21 | 10 | 77,19 | 80,72 | 10 | 79,63 | 12 | 77,27 | 10 | 81,78 | 16 | 75,41 | 69,42 | 8 | 65,93 | 679,19 | 10 |
| Wasserstoff. | 8,55 | 8,12 | 12 | 8,49 | 8,09 | 12 | 11,28 | 20 | 12,96 | 20 | 11,54 | 28 | 9,76 | 7,79 | 11 | 6,35 | 710,58 | 16 |
| Sauerstoff . . | 10,10 | 16,67 | 1 | 14,32 | 11,19 | 1 | 9,12 | 1 | 9,77 | 1 | 6,68 | 1 | 14,83 | 22,79 | 2 | 27,72 | 210,23 | 1 |

*) Was wir Asarit nennen. Gräger glaubt, daß seine Angabe, die Haselwurzel enthalte außer dem Assarum-Campher noch eine besondere Substanz (den von ihm so genannten Asarit), wohl auf einem Irrthum beruhen möchte (Jahresb. 1833, p. 140., und Annalen d. Pharm. VI. 300.).

Bei Vergleichung der nun angeführten Zahlen findet man, daß das Stearopten von Anis und von Fenchel gleiche Zusammensetzung haben; auch sieht man, daß durch ihre Analyse Dumas's Analysen vom Campher und vom Stearopten von Anis- und Pfeffermünzöl vollkommen bestätigt werden, deren Zusammensetzung man demnach als so festgestellt betrachten kann, als es der gegenwärtige Stand der Wissenschaft gestattet.

Couerbe *) verkündigt, daß es mit allen diesen Untersuchungen Nichts sei; denn er habe gefunden, wie eigentlich die ätherischen Oele zusammengesetzt sind. Sie bestehen nämlich aus einem ganz geruchlosen Oel und einer Säure, welche die Ursache des charakteristischen Geruchs und des scharfen, beißenden Geschmacks der Verbindung ist. Später sollen wir darüber mehr erfahren. Diese vorläufige Angabe war nur pour prendre date.

Neue Ansicht
von der
Zusammen-
setzung der
flüchtigen
Oele.

Winckler **) hat die Substanz beschrieben, die im Vorhergehenden unter dem Namen Kubeben-Campher angeführt ist. Er schießt aus dem flüchtigen Oele der Kubeben in weißen Krystallen an, die nach v. Kobell's Messung zu dem rhomboëdrischen System gehören, und, nach Blanchet und Sell, Rhombenoctaëder mit abgestumpften Endspitzen bilden; er riecht schwach nach Kubeben, hat einen schwachen campherartigen, hinten nach kühlenden Geschmack, schmilzt bei $+68^{\circ}$ zu einem wasserklaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen, krystallinischen Masse von 0,926 spec. Gewicht bei $+12^{\circ}$ erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt er sich partiell in Ge-

Kubeben-
Campher.

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 219.

**) Buchner's Repertorium, XLV. 337.

stalt eines, aus krystallinischen Theilchen bestehenden Rauchs. Zwischen $+150^{\circ}$ und 155° kommt er ins Sieden, aber in der Art wie die fetten Oele, indem er sich nämlich zersetzt, ohne sich zu sublimiren. Wird er dagegen in einen glühenden Platintiegel geworfen und ein Glastrichter darüber gehalten, so sublimirt er sich gänzlich in glänzenden Krystallflittern. Er kann zwar auf einem Platinblech angezündet werden, fährt aber beim Herausnehmen aus der Flamme nicht zu brennen fort. In Wasser ist er nicht löslich, und wird er mit Wasser destillirt, so geht nur höchst wenig mit den Dämpfen über. In Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist er löslich. In Chlorgas schmilzt er zu einem farblosen Liquidum, welches sich bei fernerer Absorption erhitzt und sich zuletzt in eine zähe, gelbbraune Masse von saurem Geschmack und Geruch verwandelt. Mit Jod löst er sich zusammenschmelzen; eben so mit Schwefel und Phosphor. Von concentrirter Schwefelsäure wird er zersetzt, und von Salpetersäure unter heftiger Gasentwicklung in ein gelbes, bitteres Harz verwandelt.

Campher mit
Schwefel-
Kohlenstoff

Nach Böttger's Angabe *) vereinigen sich gleiche Theile Campher und Schwefelkohlenstoff zu einem klaren Liquidum. Setzt man noch 1 Th. Phosphor hinzu, so vereinigen sie sich in der Weise, daß sich eine bestimmte Portion des Liquidums damit verbindet und eine andere sich abscheidet. Beide sind flüssig und enthalten Campher. Durch Umschütteln können sie wohl mit einander vermischt werden, trennen sich aber nachher wieder, indem das phosphorhaltigere zu Boden sinkt. Die leichtere

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 140.

wird von 80 Proc. Alkohol aufgelöst, die schwere nicht.

Fontana *) beobachtete, daß sich auf den, in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrten trocknen Blüten von *Melilotus officinalis* kleine Krystalle abgesetzt hatten. Als diese Blumen mit Wasser von $+94^{\circ}$ extrahirt wurden, setzten sich aus diesem beim Erkalten dieselben Krystalle ab. Sie bilden weißse, undurchsichtige, haarfeine Nadeln, welche den Geruch der Blumen und einen stechenden Geschmack haben, leicht schmelzen, und sich als ein, wie Tonkabohnen, angenehm riechender Rauch verflüchtigen. In kaltem Wasser ist diese Substanz unlöslich; aus ihrer Auflösung in heißem krystallisirt sie; mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich. Löslich in Alkohol.

Stearopten
aus *Melilotus*
officinalis.

Märker **) gibt an, daß sich das Cautschuck, Cautschuck. weit leichter als in Terpenthinöl, in dem Oel auflöst, welches man durch Destillation der ersten Schößlinge unserer gewöhnlichen Fichte mit Wasser erhält. Er beschreibt dieses Oel als angenehmer riechend und dünnflüssiger als das gewöhnliche Terpenthinöl. — Hare ***) gibt an, daß geschmolzenes Cautschuck beim Zusammenbringen mit concentrirter Salpetersäure Feuer fange. Aus der Angabe ist nicht zu ersehen, ob dies während des Schmelzens oder nach dem Erkalten geschieht; bekanntlich bleibt nachher das Cautschuck flüssig. Letzteres ist jedoch am wahrscheinlichsten, da es im ersteren Falle nichts Unerwartetes wäre.

*) Pharm. Centralbl. 1833, p. 684.

**) Buchner's Repertorium, XLV. 106.

***) Silliman's American Journ. XXIV. 247.

*Pflanzen-
farben.
Indigo.*

Dumas *) hat von Neuem den Indigo einer Analyse unterworfen. Hierbei beschreibt er seine Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts, und glaubt nun in dieser Hinsicht der Wahrheit so nahe gekommen zu sein, als möglich ist. Die zu verbrennende Substanz wird wie gewöhnlich mit Kupferoxyd gemengt, aber hinten in die Röhre, in das zugeschmolzene Ende, werden einige Grammen kohlen-saures Bleioxyd gelegt. Ehe die Verbrennung beginnt, wird eine Portion des kohlen-sauren Bleioxyds durch Erhitzen erhitzt, wodurch alle atmosphärische Luft aus der Röhre ausgetrieben wird. Dann läßt man auf gewöhnliche Weise die Verbrennung vor sich gehen, und wenn sie beendigt ist, wird die übrige Portion des kohlen-sauren Bleioxyds zersetzt, wodurch das in der Röhre befindliche Stickgas mit weggeführt wird. Aus dem aufgefangenen Gase wird die Kohlensäure vermittelst einer concentrirten Kalilösung absorbiert, und das zurückbleibende Stickgas genau gemessen und auf Gewicht berechnet. Dumas hat sowohl den durch Sublimation, als den durch Reduction und Wiederfällung gereinigten Indigo analysirt. Eine Analyse führte er ganz aus mit Indigo, den er I. sublimé brut nennt; in bloß einer Analyse bestimmte er den Stickstoffgehalt, und diesen dann allein, und in 4 anderen Analysen wurde der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Folgende Aufstellung enthält die Resultate:

| | Ind. subl. brut. | Mittel aus 5 Analysen. | Atome. | Berechn. |
|-------------|------------------|---------------------------|--------|----------|
| Kohlenstoff | 71,94 | 72,80 | 45 | 72,34 |
| Wasserstoff | 4,12 | 4,04 | 30 | 3,93 |
| Stickstoff | 10,30 | 10,80 | 6 | 11,13 |
| Sauerstoff | 13,64 | 12,36 | 6 | 12,60 |

*) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 171.

Hieraus folgt, daß das Atom des Indigo's 4760,8 wiegt. Dumas berechnet es bloß halb so schwer, weil er das Kohlenstoffatom nur halb so schwer als wir annimmt. Aus dieser Zusammensetzung sieht man, daß der Indigo bei der Reduction $\frac{1}{2}$ seines Sauerstoffgehalts verliert, daß also der reducirte weiße Indigo nur 4 Atome Sauerstoff enthält. Vergleicht man die nun erhaltenen Zahlen mit älteren Analysen, so findet man mit Verwunderung, wie nahe richtig alle gewesen sind.

Bei derselben Gelegenheit untersuchte Dumas auch die zwei Säuren, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo hervorgebracht werden. Die Indigsäure hatte folgende Zusammensetzung: Indigsäure u.
Kohlenstick-
stoffsäure.

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|-----------------|------------|
| Kohlenstoff | 48,23 | $22\frac{1}{2}$ | 48,09 |
| Wasserstoff | 2,76 | 15 | 2,61 |
| Stickstoff | 7,73 | 3 | 7,40 |
| Sauerstoff | 41,28 | 15 | 41,90. |

Atomgewicht 3580,4. Da Dumas das Atomgewicht des Indigo's halb so schwer als das oben angegebene, und also 3 Atome Sauerstoff darin annimmt, so würde diese Zusammensetzung zeigen, daß die Indigsäure Indigo wäre, der $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff aufgenommen hätte, als er bereits enthält. Bei dieser Untersuchung fehlt die Controle durch Bestimmung der Sättigungscapazität der Säure, die um so nothwendiger gewesen wäre, da die Berechnung von einem halben Kohlenstoffatom, die bis jetzt in keinem einzigen richtig untersuchten Fall angenommen zu werden brauchte, eine nähere Untersuchung dieses Gegenstandes durchaus nothwendig macht; denn wenn es richtig ist, die Kohlen-säure als aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen

Sauerstoff zusammengesetzt zu betrachten, so kann die von Dumas angegebene Atomzahl nicht richtig sein. Allerdings hat Buff Salze von der Indigsäure analysirt; aber nach dem Barytsalz, dem einzigen das nur in einem Sättigungsverhältniß zu erhalten war, würde das Atom der Säure 1372,7 wiegen, oder, wenn Dumas's Atomgewicht richtig ist, würde die Säure darin mit 2,6 Atomgewichten Baryterde verbunden sein. Nach Buff's Analyse des Kalisalzes wäre das Atomgewicht der Säure 3470,1, was sich zwar dem von Dumas gefundenen mehr nähert, aber doch immer noch neue Untersuchungen erforderlich macht, um das Ganze in Uebereinstimmung zu bringen. Dumas hat also diesen Gegenstand in einem unvollkommenen Zustand gelassen, als man von einem so ausgezeichneten Chemiker erwarten durfte.

Die Kohlenstickstoffsäure war zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|-----------------|------------|
| Kohlenstoff | 31,8 | $12\frac{1}{2}$ | 31,3 |
| Wasserstoff | 1,4 | 6 | 1,3 |
| Stickstoff | 18,5 | 6 | 17,7 |
| Sauerstoff | 48,3 | 15 | 49,7. |

Atomgewicht 3008,9. Die Bildung dieser Säure aus der Indigsäure mit Salpetersäure läßt sich ganz einfach erklären, wenn man annimmt, daß Ammoniak und Oxalsäure davon abgezogen und durch Salpetersäure ersetzt werden; denn nach Dumas kann die Zusammensetzung dieser Säure durch $C^{12\frac{1}{2}}H^6 + 3N$ ausgedrückt werden, woraus auch die detonirende Eigenschaft ihrer Salze erklärbar sei.

Gleichwohl erklärt Dumas, daß der Name *Acide nitropicrique*, den ich statt des Namens *Acide carbazotique* für die Kohlenstickstoffsäure

vorgeschlagen habe, aus dem Grund zu verwerfen sei, weil er einen Salpetersäuregehalt in dieser Säure voraussetze; eine Discussion über diese Verwerfung hält er für unnütz, und zieht es vor, von zwei verwerflichen Nahmen den älteren *Acide carbazotique* anzuwenden. Dieser Nahme gründet sich jedoch auf eine erwiesenen unrichtige Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure. Ich führe dieß nicht an, um den von mir vorgeschlagenen Nahmen zu vertheidigen, der sogleich jedem besser gewählten weichen mag, sondern nur um eine Probe von Dumas's Verfabrungsweise zu geben. Was im Uebrigen die Analyse dieser beiden Säuren betrifft, so kann zu den vorhergehenden Bemerkungen noch folgende hinzugefügt werden: wenn die Salze der Kohlenstickstoffsäure ihre Eigenschaft, stark zu detoniren, von einem Salpetersäuregehalt in dieser Säure haben, so müssen auch die indigsauen ihre Eigenschaft, schwach zu detoniren, derselben Ursache verdanken, und die Ansicht auch von der Zusammensetzung dieser Säure wird eine ganz andere, als die Vorstellung von einem höher oxydirten Indigo. Dumas's Atomgewicht für die Kohlenstickstoffsäure stimmt nahe mit dem überein, welches sich aus Liebig's Analysen des Kali- und Barytsalzes berechnen läßt, von denen das erstere 3049, das letztere 3055 gibt. Liebig fand 35 Proc. Kohlenstoff. Dürfte man annehmen, Dumas habe $\frac{1}{2}$ Atomgewicht Kohlenstoff zu wenig bekommen, so würde der Procentgehalt 33, und das Atomgewicht der Säure 3047,1, was mit der Analyse der Salze übereinstimmt. Zieht man andererseits in Betracht, daß Dumas bei der Analyse $\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff mehr erhalten hat, als man nach der Rechnung von $12\frac{1}{2}$ Atom bekommen müßte, so dürfte wohl die

Vermuthung erlaubt sein, daß sich Dumas durch das von ihm für den Kohlenstoff angenommene Atomgewicht habe irre führen lassen.

Indigschwefelsäure.

Jöfs *) hat eine Methode angegeben, um mehr im Großen die beiden Indigschwefelsäuren von einander zu trennen. In Parenthese will ich bemerken, daß die eine von diesen, welche, als ich die Untersuchung über diese Säuren machte, der damaligen Ansicht gemäß den Namen Indigblau-Unterschwefelsäure bekam, gegenwärtig wohl nicht mehr als so zusammengesetzt betrachtet werden kann, wenn anders nicht durch die Analyse bewiesen wird, daß sie wirklich Unterschwefelsäure enthält. Neuere Versuche haben gezeigt, daß die Schwefelsäure bei ihrer Vereinigung, sowohl mit Naphtalin als mit Aether (Magnus's Isäthionsäure, Jahresb. 1834, p. 333.), zweierlei Säuren bildet, die beide Schwefelsäure enthalten, aber zweierlei Salze geben, und es ist bis jetzt noch nicht mit völliger Sicherheit ausgemittelt, ob diese in einer Verschiedenheit der Zusammensetzung oder in isomerischen Modificationen begründet ist. — Jöfs hat es sehr schwierig gefunden, die Ammoniaksalze der beiden blauen Säuren durch Alkohol vollkommen zu trennen, und schlägt daher vor, die von ihm gemachte Erfahrung, daß sich vorzugsweise die Indigblau-Schwefelsäure auf Wolle befestigt, zu benutzen, und sie auf eine geringere Menge Wolle, als zur Färbung des ganzen Quantum blauer Farbe erforderlich ist, zu fällen, wobei sich vorzugsweise die stärkere blaue Säure auf die Wolle befestigt und nachher mit kohlen-saurem Ammoniak ausgezogen werden kann. Durch eine kleine Menge Alkohols läßt sie sich dann leicht

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. IX. 284.

von der noch anhängenden sogenannten Indigblau-Unterschwefelsäure befreien. Die letztere bekommt man aus dem Bade durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Abdampfen. — Auf diese Weise erhält man sie jedoch nicht rein. Besser ist es, sie nachher noch auf Wolle niederschlagen, und auf gleiche Weise, wie die andere, zu extrahiren und zu reinigen.

Derselbe Chemiker *) hat eine, dem Anschein nach, ganz einfache Bereitungsmethode des Alizarins angegeben. Man laugt aus dem Krapp den gelben Farbstoff mit kaltem Wasser aus, und extrahirt ihn nachher wiederholt mit einer kochendheissen, schwachen Alaunauflösung, so lange sich diese noch färbt. Die rothe Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron gefällt, welches den bekannten Lack, nämlich eine Verbindung des Alizarins mit Thonerde, abscheidet. Diese wird ausgewaschen, in der Luft getrocknet, mit etwas verdünnter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt, und dieser nachher mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, wobei der grösste Theil des gebildeten Thonerdesalzes ungelöst bleibt. Nachdem man den Alkohol abgedunstet hat, zieht man mit Wasser aus dem zurückbleibenden Alizarin Schwefelsäure und schwefelsaure Thonerde aus, und löst dann ersteres in Alkohol auf, wobei ein braunes Pulver ungelöst bleibt. Die Alkohol-Lösung liefert das reine Alizarin in Gestalt eines rothgelben Pulvers. Auf diese Weise kann man das Alizarin aus gewöhnlichem Krapplack bereiten.

Alizarin.

Chevreul **) gibt an, den Farbstoff aus dem

Brasilin.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 282.

**) Pharm. Centralbl. 1833, 174.

Brasilienholz in kleinen, rothgelben Nadeln erhalten zu haben.

Rother Farbstoff aus Cactus speciosus.

In den Blumen des Cactus speciosus hat Vogel *) 30 Proc. eines carminrothen Farbstoffs gefunden. Man zieht ihn mit Alkohol von 60 bis 70 Proc. aus. Von Aether und wasserfreiem Alkohol wird er nicht aufgelöst. Nachdem man die Blätter durch Behandlung mit Alkohol erschöpft hat, zieht ein Gemische von Alkohol und Aether noch 5 bis 10 Proc. eines scharlachrothen Farbstoffs aus. Beide Farbstoffe sind in Wasser löslich.

Rother Stoff in der Brennnessel.

Knezaureck **) hat gefunden, daß die Stengel von Urtica dioica im Herbst, wenn die Blätter abgefallen sind, einen mit Wasser ausziehbaren rothen Farbstoff enthalten, der sich sehr gut als Farbe auf Seide eignet. Mit Zinnchlorür färbt sich die Lösung hochroth, und es bildet sich ein rother Niederschlag. In der mit Zinnsalz versetzten Lösung bekommt die Seide schöne Nuancen von Rosen-, Mittel- und Hoch-Roth; mit der Zeit bekommt die Farbe einen Stich ins Blaue.

Quercitrin.

Den gelben Farbstoff aus dem Quercitron hat Chevreul krystallisirt erhalten ***). Man kocht 1 Th. Quercitronrinde $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 10 Th. Wassers, und seiht das Decoct ab, welches sich nicht beim Erkalten trübt, aus dem sich aber der Farbstoff nach einigen Tagen in Krystallen absetzt, welche, so lange sie in der Flüssigkeit schweben, perlmutterglänzend sind. Es sind kleine Schuppen, die unter dem Microscop wie Musivgold aussehen, die sauer reagiren und ein eigentlicher electronegati-

*) Annalen d. Pharm. V. 205.

**) A. a. O. V. 204.

***) Pharm. Centralbl. 1833, 217.

tiver Körper zu sein scheinen. Das Quercitrin schmilzt beim Erhitzen und gibt einen gelben Rauch, wobei ein theils farbloses, theils braunes Liquidum übergeht, welches bald wieder zu einer krystallinischen Masse von unverändertem Quercitrin erstarrt. Es ist in Wasser etwas löslich; welches eine bläsgelbe Farbe davon bekommt; in Aether ist es etwas löslicher, am besten löst es sich in Alkohol. Von Schwefelsäure wird es mit grünlich-rothgelber Farbe gelöst; von Wasser wird die Auflösung getrübt. Setzt man eine wässrige Lösung von Quercitrin der Luft aus, so bekommt sie einen Stich ins Rothe. Salpetersäure färbt dieselbe gelbroth. Mit den Alkalien gibt das Quercitrin grüngelbe Auflösungen; mit Baryt bildet es eine in Wasser unlösliche rothgelbe, mit Alaunauflösung eine sehr langsam sich abscheidende schön gelbe Verbindung. Die wässrige Lösung von Quercitrin fällt das schwefelsaure Eisenoxyd olivenbraun, ins Grüne, aber Zinnchlorür, so wie essigsames Bleioxyd und Kupferoxyd, gelb. Von Leimsolution wird es nicht gefällt.

Mein *) hat über die bittere Substanz im Wermuth Versuche angestellt, und hat gefunden, daß sie harzartiger Natur ist. Das Wasser-Extract von Wermuth wird so lange mit Alkohol extrahirt, als dieser noch bitter wird; man destillirt ihn dann ab, trocknet das Extract ein, löst es wieder in Alkohol, setzt Aether hinzu, der Zucker und Extractivstoff ansällt, dampft wieder ab und behandelt mit Wasser, welches von diesen noch etwas auszieht. Ohne vorhergehende Anwendung des Aethers, lösen sich Harz, Zucker und Extractivstoff zusammen in Wasser auf. Die harzige Substanz kann dann mehrere Male nach

Bitterer Stoff
im Wermuth.

*) Annalen der Pharmacie, VII. 61.

dalin wird ausgepresst und mit kaltem Spiritus vini (0,930?) gewaschen, worauf ein weißes Amygdalin zurückbleibt, das nur noch einmal in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt zu werden braucht. Auf diese Weise erhält man $\frac{1}{17}$ vom Gewichte der ausgepressten Mandeln. Wird das Amygdalin in kochendem Alkohol gelöst, so erhält man fast doppelt so viel wieder; demnach scheint es Alkohol in chemischer Verbindung zu enthalten, was wohl näher untersucht zu werden verdiente.

Peligot *) erklärt, daß er bei der Destillation von Amygdalin mit Salpetersäure nicht allein Benzoësäure, sondern auch Bittermandelöl erhalten habe.

Aesculin.

Kalbruner **) gibt folgende einfache Bereitungsart des Aesculins an, das er, wohl ohne Grund, Polychrom nennt. 1 Theil gepulverte Rinde von Aesculus Hippocastanum wird mit 6 Th. Alkohol von 0,85 spec. Gewicht digerirt, zuletzt aufgekocht, heiß filtrirt und die Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{10}$ Rückstand abdestillirt. Nach einigen Tagen setzt sich das Aesculin in Gestalt eines weißen, körnigen Sediments in Menge ab, von dem man mit kaltem Wasser die noch anhängenden extractiven Theile abspült. Die Eigenschaft dieser Substanz, in einer äußerst schwachen Auflösung mit blauer Farbe zu schillern, die zu dem anfänglichen Nahmen Schillerstoff Veranlassung gab, sollte man, nach seinem Vorschlag, bei Liqueuren anwenden, um ihnen ein schönes Ansehen zu geben. Säuren, die Borsäure ausgenommen, nehmen dieses Schillern weg.

*) L'Institut No. 24. p. 202.

**) Buchner's Repertorium, XLIV. 211.

Saladin *) hat gefunden, dafs eine bei gewöhnlicher Temperatur mit wasserfreiem Alkohol bereitete Infusion von Cortex Angusturae verae, beim freiwilligen Verdunsten in einer Kälte von -9° , eine Menge Krystalle absetzte, die aus einem eigenen Pflanzenstoff bestehen, den er Cusparin nennt. Es ist völlig neutral; seine Krystalle scheinen tetraëdrisch zu sein; es schmilzt bei gelinder Wärme, unter Verlust von 23,09 Proc. an Gewicht. Erst über $+133^{\circ}$ fängt es an sich zu zersetzen; gibt bei der Destillation kein Ammoniak. Kaltes Wasser löst davon $\frac{1}{2}$, und kochendes 1 Proc. auf. Alkohol von 0,8356 spec. Gewicht löst dagegen bei $+12^{\circ}$ 0,37 seines Gewichts auf. Von Chlor, Brom und Jod wird es gefärbt. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst, aus denen es sich wieder wasserhaltig absetzt, wobei es aber Säure hartnäckig zurückhält. Von den Alkalien wird es unverändert aufgelöst. Von Galläpfelinfusion wird es stark gefällt.

Cusparin.

Eine analoge krystallisirende Substanz hat Schlatter **) in Radix Peucedani officinalis entdeckt; er nennt sie Peucedanin. Man erhält es, wenn man die Wurzel mit 80 proc. Alkohol digerirt, diesen abdestillirt und den Rückstand ruhig stehen läfst. Man gießt die Mutterlauge von den Krystallen ab, und wäscht diese mit kaltem Spiritus ab; nachher läfst man sie noch zu wiederholten Malen aus Alkohol krystallisiren, worin man sie in der Siedhitze auflöst. Es bildet farblose, durchsichtige, feine; zusammengruppirte Krystallnadeln, und ist ohne Geruch und fast ohne Geschmack; aber in Alkohol aufgelöst, schmeckt es aromatisch und scharf.

Peucedanin.

*) Journ. de Ch. med. IX. 388.

**) Annalen der Pharmacie, X. 201.

Es schmilzt bei $+60^{\circ}$ ohne Gewichtsverlust; beim stärkeren Erhitzen wird es grün, und nach dem Erkalten erstarrt es langsam zu einer grauweißen, wachsähnlichen Masse. Wird bei der trocknen Destillation zersetzt, ohne Ammoniak zu geben. Ist unlöslich in kaltem Wasser, und schmilzt in kochendem, ohne sich aufzulösen. Wenig löslich in 80proc. kalten Alkohol, aber leicht und mit gelber Farbe in $+60^{\circ}$ heißem. Die Lösung wird von Wasser gefällt. Auch löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Von concentrirten Säuren wird es zerstört, von verdünnten nicht aufgelöst. Löslich in Alkalien, woraus es durch Säuren gefällt wird. Mit Hülfe von Wärme löslich in kohlen saurem Kali und in Ammoniak, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Seine Lösung in Alkohol wird von basischem essigsauren Bleioxyd, Zinnchlorür und schwefelsaurem Kupferoxyd, aber nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd gefällt.

Santonin.

Merk *) gibt folgende, einfachere Bereitungsmethode des Santonins an: Der Wurmseed wird mit wasserhaltigem Spiritus behandelt, die Lösung mit Kalkhydrat geschüttelt, filtrirt und abgedampft; hierbei setzt sie braune Krystalle ab, die in Alkohol aufgelöst und durch Kochen mit Blutlaugenkohle weiß erhalten werden. Im Sonnenlicht werden sie gelb.

Elaterin.

Clamor Marquart **) gibt folgende Methode an, die in der Frucht von Momordica Elaterium enthaltene krystallisirbare Substanz, die vor einiger Zeit von Hennel entdeckt wurde (Jahresbericht 1833, p. 270.), darzustellen. Die im Juli gesammelten

*) Pharm. Centralbl. 1833, p. 910.

**) Buchner's Repertorium, XLVI. 8.

fast reifen Springurken werden ausgepresst und der Saft zum Extract abgedampft; dieses wird dann mit 90procent. Alkohol extrahirt, letzterer abdestillirt, und der Rückstand in kochendes Wasser eingeführt, worin man nach dem Erkalten die Elaterinkrystalle von Chlorophyll umgeben findet. Die Masse wird von der Flüssigkeit geschieden, auf ein Filtrum gelegt und vom Chlorophyll durch tropfenweise auffallenden Aether getrennt. Dabei bleibt ein farbloses, krystallinisches, fast geschmackloses Pulver zurück, welches bei der Destillation ammoniakhaltige Producte liefert. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, welche Auflösung einen außerordentlich bitteren Geschmack hat. In Aether ist es schwer löslich. Es ist völlig neutral. Schwerlöslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Terpenthinöl, woraus es sich beim Erkalten nicht absetzt. — Die von Braconnot beschriebene bittere Substanz hält er für ein Gemenge von mehreren.

Braconnot *) hat ein neues Product von der *Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Säuren.* Xylöidin. Einwirkung der Salpetersäure auf Pflanzenstoffe entdeckt; er nennt es Xylöidin. Gleichwie die höchst concentrirte Salpetersäure auf unorganische Körper anders wirkt, als die verdünnte, eben so ist es bei den organischen der Fall. Wenn Stärke, Inulin, Sagespähne, Gummi, Traganth oder Sagonin (Jahresbericht 1834, p. 316.) mit so viel stark concentrirter Salpetersäure angertührt werden, daß sich ein Brei bildet, so kann diese Masse bis zu einem gewissen Grade erwärmt werden, ohne daß Entwicklung von Stickoxydgas entsteht; dabei aber verwandelt sich die Masse in einen dicken Mucilago, der nach dem Erkalten zu einer Gallert erstarrt. Kaltes Wasser

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 290.

coagulirt ihn, zieht die Säure aus, und läßt die Stärke mit ganz anderen Eigenschaften, aber mit Beibehaltung ihres Gewichtes, zurück. Dieser Körper ist das Xyloidin. Nach dem vollkommenen Auswaschen der Säure und Trocknen ist es pulverförmig, weiß, geschmacklos und röthet nicht Lackmus. Beim Erhitzen auf einem Kartenblatt schmilzt es und verkohlt sich bei einer Temperatur, die dem Kartenblatt nichts schadet; es ist leicht entzündlich. Bei der Destillation hinterläßt es ungefähr $\frac{1}{3}$ schwer verbrennlicher Kohle, und gibt ein essigsäurehaltiges Liquidum. Es verbindet sich mit Jód und wird gelb; Brom wirkt nicht darauf. In kochendem Wasser erweicht es und backt zusammen, ohne sich aufzulösen. Von Alkohol wird es nicht gelöst. Im Kochen nimmt er eine Spur auf und trübt sich beim Erkalten. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Farbe aufgelöst. Diese Lösung wird nicht von Wasser gefällt, denn das Aufgelöste ist in eine gummiartige Substanz verwandelt. Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewicht Wassers verdünnt ist, löst es selbst im Kochen nicht auf. Von Scheidewasser wird es leicht aufgelöst, besonders in der Wärme; von Wasser und von Alkali wird es daraus wieder gefällt. Durch Kochen bildet sich Oxalsäure, aber keine Schleimsäure. Eben so wird es von Salzsäure, besonders warmer, aufgelöst, und von Wasser daraus gefällt. Unter den Pflanzensäuren ist die Essigsäure die einzige, die es auflöst. Sie muß concentrirt sein, und dann löst sie so viel davon auf, daß die erkaltete Flüssigkeit eine dicke Masse bildet. Von Wasser wird es gefällt. Trocknet man es, so bildet es einen farblosen und wie Glas durchsichtigen Ueberzug, der nicht mehr von Wasser angegriffen, oder darin undurchsichtig wird.

Es kann in verdünnter kochender Essigsäure aufgelöst, und diese Auflösung als Firnis angewendet werden. Von Alkalien wird es nicht angegriffen. Kochendes kaustisches Kali löst indessen etwas mit bräunlicher Farbe auf; durch Säuren wird es wieder gefällt. Der Niederschlag ist etwas verändert. Es schmilzt in kochendem Wasser, jedoch ohne sich aufzulösen, und nach dem Trocknen ist es durchsichtig, statt weiß.

Zucker, Mannazucker, Milchzucker werden zwar von der concentrirten Salpetersäure zerstört und bilden mit ihr einen noch nicht untersuchten, bitteren Stoff, aber kein Xyloidin. Auch bildet es sich nicht aus dem Gummi, in welches das arabische Gummi und die Leinenfaser durch Schwefelsäure umgeändert werden. Leinsamenschleim gibt sehr wenig davon. Pectin wird von Salpetersäure aufgelöst und durch Wasser wieder gefällt, aber der Niederschlag ist Pectinsäure.

Ueber die Zersetzung des Alkohols durch Kali sind mehrere Arbeiten angestellt worden. Hefs *) liefs kaustisches Kali und Alkohol auf einander wirken; die Masse wurde, auch ohne Luftzutritt, allmählig braun; kam aber die Luft mit in Berührung, so geschah dieß schneller und es wurde Sauerstoffgas absorbirt. Dabei bildete sich eine braune, in Wasser nicht lösliche Substanz, wovon sich ein Theil schon in der Flüssigkeit niederschlug, das übrige beim Sättigen des Alkali's mit Säure. Hefs erklärt, daß sich hierbei kein kohlensaures Kali bilde, und daß man in dem Alkali keine Essigsäure finde. Die braune Substanz hat keine Eigenschaften eines Harzes, obgleich sie in Wasser unlöslich ist. Sie schmilzt

*Gährungs-
producte.
Alkohol.*

*) Pharm. Centralbl. 1833, p. 520.

nicht, sondern verkohlt und zersetzt sich. Sie ist in Alkohol und Aether löslich, nur unbedeutend in kochendem Wasser. Säuren wirken nicht darauf, und die Alkalien gehen keine fixe Verbindungen mit ein. Connel *) hat dieselbe Untersuchung angestellt, aber mit anderen Resultaten. Er fand, daß sich außer der harzähnlichen Substanz auch Essigsäure und Ameisensäure bildete. Er destillirte den Alkohol von der Flüssigkeit ab, verdünnte mit Wasser, setzte Schwefelsäure hinzu und destillirte. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und abgedampft, wobei es gut characterisirtes ameisen-saures und essig-saures Bleioxyd gab. Ferner fand er, daß die Säure, die entsteht, wenn Platin auf dem Docht einer Alkohollampe glüht, und die durch ihre reducirende Eigenschaft characterisirt war, nichts Anderes als ein Gemenge von Ameisensäure und Essigsäure ist, deren Bleisalze er auf dieselbe Art erkannte und trennte. Sowohl er als L. Gmelin **) haben, gegen Döbereiner's Erklärung, gezeigt, daß sich Ameisensäure zugleich mit Essigsäure bildet, wenn man Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt.

Eigene Art
von Jodäther.

Johnston ***) hat einen ätherartigen Körper beschrieben, wenn man zu starker Salpetersäure, die man in einem etwas weiten Kolben erhitzt, allmählig eine gesättigte Auflösung von Jod in Alkohol mischt, wobei starkes Aufbrausen entsteht, und nachher, unter fortgesetztem Erhitzen, so lange in kleinen Antheilen Jodpulver zusetzt, als noch eine gegenseitige Einwirkung statt findet und die Flüssigkeit nicht von

*) Ed. N. Phil. Journ. XIV. 231.

**) Poggend. Annal. XVIII. 508.

***) L. and Ed. Phil. Mag. and Journ. II. 415.

Jod gefärbt wird. Beim Erkalten setzt sich ein gelbliches Oel ab, welches einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack hat, den man noch lange auf der Zunge behält. Dies soll nun die neue Aetherart sein, die aber ein Gemenge aus vielerlei Verbindungen sein kann. Er zersetzt sich leicht, wenn er nicht unter der sauren Flüssigkeit, worin er sich gebildet, aufbewahrt bleibt. Er hat 1,34 spec. Gewicht. Schon durch das bloße Sonnenlicht wird er zersetzt, indem er sich braun färbt und Jod sich in Krystallen ausscheidet. Für sich in einem Destillationsgefäße erhitzt, zersetzt er sich, es geht bei $+70^{\circ}$ ein ätherartiges Liquidum über, und es bleibt eine dicke, braune Masse zurück, die erst bei $+144^{\circ}$ als ein rothbrauner Rauch übergeht und Kohle zurückläßt. Was sich condensirt, ist hauptsächlich Jod. Er ist auflöslich in Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt, aber zersetzt. Auch in Aether ist er löslich. Von kaustischen Alkalien wird er zersetzt, unter Bildung eines farblosen, öltartigen Liquidums, welches in Wasser braun wird. Diese Substanz verdiente näher untersucht zu werden, als Johnston gethan hat; vielleicht ist sie analog dem sogenannten schweren Chloräther.

Marchand *) hat einige beachtungswerthe Beobachtungen über das weinschwefelsaure Ammoniak gemacht. Man erhält dieses Salz leicht durch Fällung von weinschwefelsaurem Baryt oder Bleioxyd mit kohlensaurem Ammoniak; beim freiwilligen Verdunsten schießt es in großen, durchsichtigen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an, die auch in Alkohol und Aether etwas löslich sind. Dieses

Weinschwefelsaures Ammoniak.

*) Poggend. Annal. XXVIII. 235.

Salz schmilzt bei $+50^{\circ}$ ohne die geringste Zersetzung, wenn es frei von schwefelsaurem Ammoniak ist. Die Zersetzung beginnt erst bei $+108^{\circ}$. Bis dahin erleidet das Salz nicht den geringsten Gewichtsverlust. Dann aber kommt Alkohol, der weder Weinöl, noch schweflige Säure enthält, und nur nachher mit etwas Aether gemischt ist, und dann kommt wasserhaltige Schwefelsäure. Das Ammoniaksalz, welches nun zurückbleibt, läßt sich ebenfalls verflüchtigen, und hinterläßt nur eine geringe Spur leichter Kohle.

Weinphosphorsäure.

Im vorigen Jahresber., p. 329., wurde Pelouze's Analyse der Weinphosphorsäure angeführt, nach welcher diese Säure eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure und 2 Atomen Alkohol wäre. Liebig *) hat den weinphosphorsauren Baryt einer neuen Analyse unterworfen, woraus hervorgeht, daß die Weinphosphorsäure aus 1 Atom Säure und 1 Atom Aether zusammengesetzt ist $= \text{P} + \text{C}^2\text{H}^5\text{O}$. Die Gründe, die Liebig für die Richtigkeit dieser Zusammensetzung anführt, scheinen überzeugend zu sein. Der Unterschied im procentischen Resultat zwischen diesen beiden Ansichten ist sehr gering, und schwer zu ermitteln bei einer Verbindung, die ebenfalls Wasser enthält. Nach Pelouze beträgt das Krystallwasser im Barytsalz, verglichen mit der Baryterde, 12 Atome auf 1 Atom der letzteren. Enthielte dann die Säure Alkohol statt Aether, so wäre im Salz 1 Atom Wasser mehr enthalten, und dies würde bemerklich auf die Quantität phosphorsaurer Baryterde influiren, die Salz beim Verbrennen hinterläßt. Es würde nach der Rechnung 59,24

*) Annalen der Pharmacie, VI. 149.

Proc. geben; Liebig aber erhielt 60,875 Proc. Nach Aether berechnet, müßte man 60,685 bekommen. Bei $+200^{\circ}$ getrocknet, verliert das Salz 29,15 Proc. Krystallwasser. Nach der Rechnung muß es 29,191 sein. Beim Verbrennungsversuch wurden die Bestandtheile in folgender Art übereinstimmend mit der Rechnung gefunden:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|----------------------|-----------|--------|------------|
| Phosphorsaurer Baryt | 60,875 | 1 | 60,685 |
| Krystallwasser | 29,151 | 12 | 29,191 |
| Kohlenstoff | 6,578 | 4 | 6,612 |
| Wasserstoff | 1,195 | 10 | 1,340 |
| Sauerstoff | 2,212 | 1 | 2,162 |

Die Formel für die Weinphosphorsäure ist also $\ddot{P}Ac = \ddot{P} + C^2H^5O$, und sie muß Aetherphosphorsäure heißen, da eine Weinphosphorsäure ganz möglich ist, und ihr Name nicht unrichtigerweise in Beschlag genommen sein darf. Liebig glaubt die Ursache von Pelouze's irriger Annahme darin zu finden, daß dieser sich bemüht habe, das von Krystallwasser freie Salz zu analysiren, welches so hygroskopisch ist, daß es nicht gewogen werden kann, ohne dabei aus der Luft eine bedeutende Menge Feuchtigkeit anzuziehen; dem kam nun Liebig dadurch zuvor, daß er das Salz mit seinem ganzen Krystallwassergehalt analysirte.

Zeise *) hat ein neues Feld der Forschungen eröffnet; er hat gezeigt, daß die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale, welche im Alko-

Mercaptan
oder Schwefelalkohol.

*) Mercaptanet, med bemaerkninger over nogle andre nye producter af svovlvinsgresaltene, som og of den tunge vinolje, ved sulfureter; af V. C. Zeise. (Besonderer Abdruck aus den Schriften der K. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften.)

hol und Aether mit Sauerstoff verbunden sind, mit Schwefel verbunden erhalten werden können. Ich wagte es im vorigen Jahresberichte, p. 196., eine Vermuthung über die Existenz dieser Schwefelverbindungen zu äußern, ohne damals ahnen zu können, daß sie sobald bestätigt werden würde. Diese Art von Verbindungen entsteht auf die Weise, daß 1 Atomgewicht eines weinschwefelsauren Salzes, z. B. des Barytsalzes, mit 1 Atomgewicht Barium-Sulphydrat (BaH) vermischt, in Wasser aufgelöst und destillirt wird, wobei eine ätherartige Verbindung übergeht. Die dabei vor sich gehende Zersetzung ist folgende: Von 1 Atom $BaS + H^2S$ wird das Bariumatom auf das weinschwefelsaure Salz übertragen, dessen Formel $BaS + C^4H^{12}O^2S$ ist; aus dem Alkohol nimmt das Bariumatom 1 Atom Sauerstoff auf, womit es Baryterde bildet, so daß aus 1 Atom weinschwefelsaurem Baryt 2 Atome schwefelsaurer Baryt entstehen. Nun bleiben $C^4H^{12}O$ übrig, von denen das Sauerstoffatom mit 2 Atomen Wasserstoff Wasser bildet, und die übrigbleibenden C^4H^{12} sich mit den aus dem Sulphydrat frei werdenden 2 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Schwefel zu einem Körper verbinden, der aus $C^4H^{12}S^2$ besteht, der also, wenn man die Schwefelatome gegen gleich viele Sauerstoffatome austauscht, Alkohol wäre, dessen empirische Formel $C^4H^{12}O^2$ ist. Der Vorstellungen, wie man am richtigsten die rationelle Formel für diesen Schwefelalkohol aufstellen soll, kann es mehrere geben. Mehrere Chemiker betrachten den Alkohol als das Hydrat des Aethers $= C^2H^5O + H$. Dem gemäß wäre der Schwefelalkohol eine Verbindung von einem Atom eines

Schwefeläthers mit einem Atom Schwefelwasserstoff $= C^2 H^5 S + H$. Diese Ansicht hat jedoch, wenigstens was den Alkohol betrifft, das gegen sich, daß alsdann zwischen den ätherschwefelsauren und den weinschwefelsauren Salzen kein anderer Unterschied existiren würde, als der, daß in den einen 1 Atom Krystallwasser mehr enthalten wäre, als in den anderen, welche Ansicht vor der Hand nicht durch die Erfahrung gerechtfertigt zu sein scheint; auch zeigt die Erfahrung, daß bei der Vereinigung mit Wasser zu Hydraten die Körper ihre Eigenschaften nicht so wesentlich verändern, als es mit dem Alkohol der Fall sein würde, wollte man ihn nur als das Hydrat des Aethers betrachten. Nach einer anderen Ansicht würde dieser Körper das Sulfuretum vom Radical CH^3 sein. Zeise hat jedoch noch eine ganz andere Ansicht, die auch in der That durch die Vereinigungs-Begierde dieses Körpers gerechtfertigt zu werden scheint, die ihn aber von der Analogie mit den Sauerstoff-Verbindungen entfernt. Er betrachtet ihn nämlich als die Wasserstoffsäure eines Salzbuilders, welcher aus $C^4 H^{10} S^2$ zusammengesetzt sei, und dessen Zusammensetzung, wenn man sie mit Sauerstoffverbindungen vergleicht, man in dem Holzgeist wiederfindet, in der Art jedoch, daß 1 Atom des ersteren 2 Atomen des letzteren $2 (C^2 H^5 O)$ analog zusammengesetzt ist. Zeise's Formel für diese Wasserstoffsäure ist $C^4 H^{10} S^2 + H$. Natürlicherweise sind alle diese Vorstellungen nur Spiele der Phantasie, alle erklären die Erscheinungen hinreichend gut; aber die von Zeise würde einen entschiedenen Vorzug haben, wenn der Körper sauer wäre, und wenn er, wie alle bis jetzt bekannten Wasserstoffsäuren, die Eigenschaft hätte,

auch solche Oxyde zu zersetzen und in Haloidsalze zu verwandeln, deren Radicale mit Hülfe von Säuren Wasserstoffgas entwickeln, welche Eigenschaft er jedoch nicht hat. Indessen werden wir nun nach dieser Ansicht die bis jetzt ausgemittelten Verbindungsphänomene darstellen. Den angenommenen Salzbilder $= C^4 H^{10} S^2$, nennt Zeise *Mercaptum* (von Mercurio aptum, weil er eine große Verwandtschaft zum Quecksilber hat); statt aber seine Verbindung mit Wasserstoff Mercaptum-Wasserstoff zu nennen, nennt er diese *Mercaptan* (von Mercurium captans, wobei er des Wohllautes wegen, oder vielmehr um den Uebellaut nicht zu weit zu treiben, das *s* weggelassen liefs) *). Das Mercaptum konnte bis jetzt nicht in isolirtem Zustand, sondern nur in Verbindung mit Metallen oder Wasserstoff erhalten werden.

Das Mercaptan bereitet man auf folgende Art: 100 Th., z. B. Grammen, feingeriebener, krystallisirter, weinschwefelsaurer Kalkerde, werden in einem Destillationsapparat mit 565 Th. einer Auflösung von Bariumsulfhydrat übergossen, die so viel Salz auf-

*) Es wird für die Chemiker immer mehr nothwendig, ihre Ohren gehörig abzuhärten. Täglich werden eine Menge neuer ternärer Verbindungen entdeckt, für die gegenwärtig kein rationelles Nomenclatur-Prinzip möglich ist, und für die man aus dem Lateinischen und Griechischen Namen zusammensetzt, die von irgend einer Eigenschaft des Körpers abgeleitet werden, ohne daß man auf den Wohlklang die geringste Rücksicht nimmt. Nur im Laufe des verflossenen Jahres ist die Wissenschaft mit folgenden ohrenzerreißenden Namen bereichert worden: Peucil, Peucedanin, Pittakal, Mercaptum, Mercaptan, Thiaköl etc. Man sieht, wie nothwendig es ist, daß diejenigen, welche Entdeckungen in der Wissenschaft machen, dieselbe nicht mit Kakophonien überhäufen.

aufgelöst enthält, daß 100 Th. $15\frac{1}{2}$ Th. schwefelsauren Baryt geben *); das Gemische wird destillirt, indem man die Vorlage abkühlt, und das, besonders anfangs, sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas ableitet. Die Masse schäumt sehr stark, und muß daher in einem sehr geräumigen Gefäß und bei vorsichtig geleiteter Wärme destillirt werden. Nach ungefähr 5 Stunden hat man von 100 Grammen Salz 0,82 Kubik-Decimal-Zoll einer farblosen, ätherartigen Flüssigkeit erhalten, die man wegnimmt; bei weiterer Destillation erhält man noch etwas davon mit Wasser vermischt. Diese Flüssigkeit, die 0,845 spec. Gewicht bei $+17^{\circ}$ hat, ist noch nicht das reine Mercaptan. Es scheint, als leiste das eine Wasseratom, welches der Alkohol absetzen muß, einen Widerstand, wodurch zugleich andere, aber analoge Verbindungen in etwas geringerer Menge gebildet werden, und wobei Schwefelwasserstoff in entsprechender Menge entweicht, der, nach der Theorie, sonst nicht entwickelt werden dürfte. Um das Mercaptan von diesen anderen Verbindungen zu reinigen, wird es mit Quecksilberoxyd behandelt, zu dem es eine solche Verbindungsbe gierde hat, daß es fast augenblicklich, unter heftiger Wärmeentwicklung und, um mich des Verfassers eigner bezeichnender Worte zu bedienen, mit Zischen und Sieden, in eine weißse, krystallinische, fettglänzende Masse verwandelt wird. Handelt es sich daher um die wirkliche Bereitung der Verbindung, so muß man die Vorsicht anwenden, daß die durch die Wärmeentwicklung verflüchtigten Theile nicht verloren werden. Man legt daher das Quecksilber-

*) Diese Lösung erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in ein Gemenge von Baryhydrat und Wasser.

oxyd in eine tubulirte Retorte mit Vorlage, kühlt beide künstlich ab, und giefst das unreine Mercaptan durch eine als Trichter dienende Sicherheitsröhre nach und nach hinzu. Nachdem ungefähr 3 bis 4 Th. Mercaptan zu 1 Th. Oxyd gemischt worden sind, nimmt man die Retorte aus dem Eise, schüttelt die Masse um und erwärmt sie gelinde, während man die Vorlage noch abgekühlt erhält. Auf diese Weise wird die Vereinigung von noch freiem Oxyd und Mercaptan befördert; man erhitzt die Masse zuletzt bis zum Schmelzen, was bei $+40^{\circ}$ der Fall ist, wo noch fernere Vereinigung mit Hefigkeit vor sich geht. Der Rest von flüchtigen Stoffen wird entfernt, indem man die Masse bis zu $+114^{\circ}$ erhitzt, wo man dann den klaren, geschmolzenen Theil von dem gebildeten Schwefelquecksilber vorsichtig abgiefst. Nachdem er erkaltet und erstarrt ist, reibt man ihn zu Pulver und wäscht ihn mit Alkohol, bis erneute Mengen Alkohols nicht mehr von Wasser milchig werden (was in der Fällung einer aufgelösten fremden Schwefelverbindung besteht, die zu einem örlartigen Körper zusammensinkt), sondern bei der Vermischung mit Wasser sich ein geringer, krystallinischer Niederschlag bildet, welcher das Salz selbst ist, wovon sich etwas im Alkohol aufgelöst hat. Die ausgewaschene Masse wird wieder bei $+100^{\circ}$ geschmolzen, um sie von Alkohol zu befreien. Nun wird sie zu Pulver gerieben, zur besseren Zertheilung mit gepulvertem Quarz vermischt, in ein Glasrohr gelegt und Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet. Das Glasrohr wird in einem Wasserbade bis zu $+60^{\circ}$ erhitzt, und die flüchtigen Producte in eine, in ein Gemenge von Eis und Salz gestellte Flasche geleitet, aus der nur eine enge Röhre das überschüssige Schwefelwasser-

stoffgas ableitet. Um zu sehen, ob die Zersetzung beendigt ist, wechselt man die Flasche. Bis zu $+85^{\circ}$ darf das Wasserbad nicht kommen, weil sonst das Quecksilbersalz schmilzt und schwerer zu zersetzen ist. Nun hat man das Mercaptan rein; es enthält nur Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, welches man durch Schütteln mit kleinen Mengen des feingeriebenen Salzes wegnimmt, worauf man bei sehr gelinder Wärme, etwa $+58^{\circ}$, destillirt, so daß die Masse nicht ins Sieden geräth.

Das Mercaptan ist in diesem Zustande eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, von zwiebelartigem Geschmack und Geruch, die das Licht nicht wie Schwefelkohlenstoff und Aether bricht, bei $+15^{\circ}$ ein spec. Gewicht von 0,842 hat, und weder für sich, noch im aufgelösten Zustande saure oder alkalische Reaction zeigt. Es läßt sich schon von Weitem entzünden, und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Es erstarrt nicht bei -22° ; bei gewöhnlicher Barometerhöhe kocht es zwischen $+62^{\circ}$ und 63° . Es ist in Wasser etwas löslich, welches seinen Geschmack und Geruch annimmt, so daß z. B. 25 Grm. Wasser von $+17^{\circ}$ 7 Tropfen auflösen. Es wird von Alkohol gelöst und von Wasser partiell daraus niedergeschlagen. Aether und wasserfreier Alkohol vermischen sich nach allen Verhältnissen mit ihm. Es löst Schwefel und Phosphor langsam, aber in einiger Menge auf; eben so Jod, wovon es braun wird. Durch Schütteln der Jodverbindung mit Wasser verschwindet die Farbe, indem sich eine, dem Volum nach verminderte ätherartige Flüssigkeit abscheidet.

Das Verhalten des Mercaptans zu Metallen und Metalloxyden ist bemerkenswerth. Kalium und Natrium entwickeln Wasserstoffgas daraus, indem sich

das Metall mit dem Mercaptum zu einem farblosen Haloïdsalz vereinigt. Alkalien und Erden dagegen werden vom Mercaptan nicht zersetzt, weder in fester, noch in aufgelöster Form. Hier hat das Radical grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff als zum Mercaptum. Von denjenigen Metallen dagegen, die durch Wasserstoffgas reducirt werden, wird das Mercaptan nicht zersetzt; aber ihre Oxyde oder Chlorverbindungen bilden mit dem Wasserstoff des Mercaptans Wasser oder Salzsäure, und das Metall vereinigt sich mit dem Mercaptum. Zeise nennt diese Verbindungen Mercaptum-Metalle oder Mercaptide.

Das *Kaliumsalz* wird durch Einwirkung des Metalls auf reines Mercaptan erhalten, dessen Ueberschufs abdestillirt wird. Es bildet eine weisse, körnige, glanzlose Masse, die sich im trocknen Zustand ohne Zersetzung bis zu $+100^{\circ}$ erhitzen läßt. Bei höherer Temperatur schmilzt es, schwärzt sich, und hinterläßt ein Gemenge von Schwefelkalium und Kohle. Es wird rasch und in Menge von Wasser aufgelöst, weniger leicht von Alkohol. Beide Lösungen reagiren alkalisch. Die Alkohol-Lösung verträgt Siedhitze ohne Zersetzung des Salzes. Die wässrige Lösung dagegen wird leicht zersetzt. So lange die Flüssigkeit die Bleisalze noch mit gelber Farbe füllt, enthält sie noch Mercaptid; nachher aber fällt sie die Bleisalze mit weisser, und Quecksilberchlorid mit ziegelrother Farbe. Was sie dann enthält, ist nicht untersucht. Auch verdünnte Säuren, die man auf das trockne Mercaptid gießt, wirken mit Heftigkeit und Aufbrausen ein. Die Lösung bleibt klar und scheidet kein Mercaptan ab, also geht auch hier eine Zersetzung desselben vor sich. Das *Natriumsalz* verhält sich wie das Ka-

liumsalz. Andere Salze mit alkalischem Radical wurden nicht hervorgebracht. Das *Bleisalz* wird erhalten, wenn zu einer Lösung von Mercaptan in Alkohol nach und nach eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol gemischt wird. Der Niederschlag ist gelb, etwas krystallinisch. Wird die Bleiauflösung im Ueberschuß zugesetzt, so löst sich der Niederschlag nachher wieder auf, und setzt man so viel hinzu, daß er fast, aber nicht vollkommen aufgelöst ist, so schießen nach einer Weile wieder ziemlich große, stark glänzende, citronengelbe Nadeln und Blättchen an, die wohl ein Doppelsalz sein möchten. Auf Papier genommen, fallen sie zu einer verwebten, seideglänzenden Masse zusammen. Das Bleisalz schmilzt bei gelindem Erwärmen und wird schwarz. Von Kalilauge wird es nicht zersetzt. Von salpetersaurem Bleioxyd wird es nicht gebildet, wohl aber von kohlenaurem, welches dabei zu einer gelben Masse zerfällt. Das *Kupfermercaptid* wird am besten auf die Weise erhalten, daß man fein geriebenes Kupferoxyd mit Mercaptan übergießt; nach 24 Stunden haben sie sich zu einer fast farblosen, weichen Masse vereinigt, aus der man das überschüssige Mercaptan durch Wärme austreibt. Auch entsteht es beim Vermischen des aufgelösten Kaliumsalzes mit aufgelöstem Kupfervitriol, es wird aber gelb, wenn letzterer im Ueberschuß hinzukommt. Eine Lösung von Mercaptan in Alkohol wird von einer Alkohol-Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Gestalt einer weißen Gallert gefällt. Dieses Salz ist weiß, mit einem geringen Stich ins Gelbe, löst sich in geringer Menge in Spiritus, wird nicht von kochender Kalilauge zersetzt, wird von Salzsäure ohne Farbe aufgelöst, und verträgt ziemlich starke Hitze, ohne sich zu zersetzen.

In der Lichtflamme brennt es mit blaugrüner Farbe *Quecksilbermercaptid*. Seine Bereitung wurde schon angegeben. Es entsteht auch, wenn eine Lösung von Mercaptan in Alkohol mit Quecksilberoxyd digerirt wird. Nach dem Schmelzen und Erstarren hat es ein deutlich krystallinisches Gefüge, und ist so gut wie farblos. In der Luft und im Licht unveränderlich; geruchlos oder nur wenig riechend; weich, fettig und zähe wie Wallrath; riecht beim Reiben eigenthümlich, nicht nach Mercaptan. Schmilzt zwischen $+85^{\circ}$ und 87° ; fließt wie ein fettes Oel; in offener Luft entzündbar. Bei $+125^{\circ}$ fängt es an zersetzt zu werden, unter Entwicklung eines die Augen angreifenden und stechend riechenden Dampfes. Bei $+130^{\circ}$ geht ein farbloses Destillat über, welches schwerer als Wasser und schwer entzündlich ist, aber beim Verbrennen schweflige Säure entwickelt. Bei hinlänglicher Hitze bleibt in der Retorte fast Nichts zurück, und es ist viel Quecksilber reducirt. Es entwickelt sich kein Gas. — In Wasser oder Alkohol ist das Salz wenig löslich. Es schmilzt beim Erhitzen in Wasser, verändert sich aber nicht, selbst nicht beim Kochen mit Kalilauge. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf, und concentrirte verändern es auf eine nicht näher bestimmte Weise. Metallisches Blei scheidet aus dem geschmolzenen Salz Quecksilber aus und tritt an dessen Stelle. Mit Einfach-Schwefelkalium verbindet es sich auf nassem Wege theilweise in der Art, daß sich Schwefelquecksilber abscheidet und ein Doppelsalz in der Flüssigkeit auflöst *). Es schmilzt auch

*) Diese Substitution von Schwefelkalium für Schwefelquecksilber, die vielleicht mit anderen Mercaptiden, z. B. denen von Blei und Kupfer, vollständiger statt findet, könnte

mit Quecksilberchlorid leicht zusammen. Bei stärkerer Hitze findet eine Zersetzung statt, es geht eine dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit über, und es bleibt eine mit metallischem Quecksilber gemengte, dicke Masse zurück. Die Destillationsproducte sind nicht weiter untersucht. Das *Silbersalz* ist farblos. Es entsteht, jedoch nur langsam, aus Chlorsilber, Mercaptan und etwas Alkohol. Der Niederschlag, der sich in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet, scheint zugleich Salpetersäure zu enthalten. *Goldmercaptür* erhält man, wenn man eine Lösung von 1 Th. Mercaptan in 60 bis 70 Th. Alkohol von 0,816 spec. Gewicht mit einer Lösung von neutralem Goldchlorid in 15 bis 20 Th. Alkohols mit der Vorsicht vermischt, daß nicht alles Mercaptan niedergeschlagen wird. Die Masse ist nun ein dicker Brei, den man mit mehr Alkohol verdünnt, auf ein Filtrum bringt, mit Spiritus auswäscht, und zuletzt im luftleeren Raum trocknet. Die Verbindung bildet dann farblose Klumpen, ähnlich dem getrockneten Thonerdehydrat. Beim Reiben wird sie electrisch, ohne aber zu riechen. In Wasser und Alkohol unlöslich; höchstens nimmt letzterer eine Spur auf. Nicht zersetzbar von kautischem Kali, Salzsäure und Schwefelsäure, weder verdünnt noch concentrirt. Salpetersäure wirkt lebhaft ein. Schwefelwasserstoff und Sulfhydrate färben sie langsam gelb. Sie trägt 190° ohne Zer-

vielleicht darauf hindeuten, daß diese Verbindungen eigentlich als Schwefelsalze zu betrachten seien, z. B. $C^2H^4S + HgS$, d. h. als Verbindungen einer Schwefelbasis mit einem Körper, der aus 1 Atom Schwefel und 1 Doppelatom vom Radical des Aethers, oder Aether, in dem das Sauerstoffatom gegen 1 Atom Schwefel ausgetauscht ist, zusammengesetzt wäre.

setzung; darüber hinaus erhitzt, gibt sie, ohne zu schmelzen, ein klares, schwach gelbliches Liquidum, und hinterläßt Gold mit einer nicht bemerkenswerthen Spur von Kohle, und einer Spur von sublimirtem Schwefel im Retortenhals. Beim Glühen in offener Luft verliert das Gold kein $\frac{1}{300}$. Jenes Liquidum, welches das Mercaptum hätte sein müssen, war es nicht, es ging mit Kalium keine Verbindung ein, und schien ein Gemenge von mehreren Körpern zu sein. Da das Gold bei seiner Verwandlung in Mercaptür nur $\frac{1}{3}$ so viel Mercaptum aufnimmt, als dem Chlor entspricht, das es abtritt, so muß dieses Chlor auf die Bestandtheile des Alkohols einen Einfluß ausüben. Nur dann, wenn bei der Bereitung des Mercaptürs das Goldchlorid im Ueberschuß vorhanden ist, enthält der Niederschlag Chlor, ungewiß, ob als Chlorgold, oder als eine Verbindung der Bestandtheile des Alkohols mit Chlor, z. B. als Chlorkohlenstoff. Das *Platinmercaptür* entsteht, wenn eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol in eine Lösung von Mercaptan in Alkohol getropft wird. Es ist gelb und unzusammenhängend. Verträgt bei der Destillation fast Glühhitze, ehe es die Farbe zu verändern anfängt, wo es dann schwarz wird, und ein Liquidum übergeht, welches flüchtiger, dünnflüssiger und anders riechend ist, als das vom Goldmercaptür. In der Retorte bleibt Schwefelplatin.

Auf die Analyse dieser Verbindungen wurde, wie es scheint, große Genauigkeit verwendet. Es wurde dazu das Quecksilbermercaptid und das Goldmercaptür genommen. Die Quantität des Metalls stimmte vollkommen mit der Rechnung. Die Menge des Schwefels wurde dadurch gefunden, daß das Salz mit kohlensaurem Natron, Kupferoxyd und chlor-

saurem Kali gemengt und verbrannt, die Masse ausgelaugt und mit Chlorbarium gefällt wurde. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden auf dem gewöhnlichen Wege durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt. Die sich dabei bildende schweflige Säure wurde von braunem Bleisuperoxyd aufgenommen. Die Uebereinstimmung mit der Rechnung nach den oben angegebenen Formeln war vollkommen genügend.

Zeise erwähnt noch anderer Verbindungen, die entstehen, wenn man weinschwefelsaure Salze mit Schwefelkalium allein zersetzt. Wendet man KS^5 an, so scheidet sich Schwefel ab, nicht aber, wenn man KS^8 anwendet. Man bereitet diese Verbindungen auf die Weise, daß man schweres Weinöl ($\text{S} + \text{C}^4\text{H}^{12}\text{O}^2$) in Alkohol auflöst und mit einer Lösung von Schwefelkalium in Alkohol vermischt. Nach einer Weile setzt sich weinschwefelsaures Kali ab; dieses enthält nun den halben Alkoholgehalt des Weinöls, und die andere Hälfte, deren Sauerstoff das Kalium aufgenommen hat, tritt in Verbindung mit dem vom Kalium abgeschiedenen Schwefel. Beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser schlägt sich die neue Verbindung als ein schwach gelbliches Oel nieder, welches einen zwiebelartigen, unangenehmen, lange haftenden Geruch besitzt, schwerer als Wasser ist, und sich für sich nicht ohne Zersetzung destilliren läßt, aber mit Wasser, wiewohl nur langsam, überdestillirt werden kann. Seine Lösung in Alkohol fällt nicht eine Lösung von Bleizucker in Alkohol. Mit Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, bleibt es ebenfalls klar. Aber in einer wässrigen Kalilauge aufgelöst, setzt es nach 48 Stunden sehr viel unterschwefligsaures Kali ab. Diesen Körper nennt er *Thialöl*. Wäre er so zusammen-

gesetzt, wie die Auswechslung der Bestandtheile anzeigt, so bestände er aus $C^4H^{12}S^3$, das heist, er wäre die dritte Schwefelungsstufe vom Radical des Alkohols. Zur Bereitung desselben kann man auch eine wässrige Lösung von KS^3 nehmen, die man mit dem schweren Weinöl schüttelt, wo es dann auf gleiche Weise zersetzt wird, nur daß das weinschwefelsaure Kali aufgelöst bleibt. Wird ein Ueberschuß von Schwefelkalium zugesetzt und das Gemische erwärmt, so wird auch das weinschwefelsaure Salz zersetzt, es scheidet sich Thialöl ab, und die Lösung enthält schwefelsaures Kali.

Wird dagegen eine, in wenigem Wasser aufgelöste Schwefelbasis, z. B. Schwefelkalium oder Schwefelbarium, mit einem weinschwefelsauren Salz destillirt, so geht mit wenigem Wasser ein ätherartiger Körper über, und zwar so leicht, daß er überdestillirt ist, noch ehe das Wasser 100° erreicht hat. Das Destillat enthält Schwefelwasserstoff, wovon es durch Schütteln mit einem gleichen Volumen Wassers befreit werden kann; das Wasser nimmt man nachher durch Chlorcalcium weg. Diese Flüssigkeit riecht zwar auch zwiebelartig, aber anders als das Thialöl. Bei $+18^\circ$ ist ihr spec. Gewicht 0,846. Sie besteht aus $\frac{1}{2}$ Mercaptan und aus einem andern flüchtigen, ätherartigen Körper. Einigermassen, aber nicht vollständig, können sie durch Destillation, besser noch durch Quecksilberoxyd, getrennt werden. Der gereinigte Körper hat einen zwiebelartigen Geruch, aber verschieden von dem des Thialöls und des Mercaptans. In Alkohol gelöst, fällt er nicht essigsaures Blei, und von Wasser befreit, wirkt er nicht auf Kalium. Bei der stattfindenden Zersetzung zwischen dem Salz und dem Schwefelalkali muß das eine Sauerstoffatom vom Alkohol, nebst

2 Atomen Wasserstoff, entweder als Wasser ausgeschieden, oder mit in die Verbindung aufgenommen werden. Im ersteren Falle ist die Verbindung $C^2 H^5 S$, das heißt Aether, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird; im letzteren Falle $C^2 H^6 O + C^2 H^6 S$, d. h. eine Verbindung von 1 Atom Sauerstoff-Alkohol mit 1 Atom Schwefel-Alkohol. Es sind hierüber keine Versuche angestellt worden, vielleicht daß keines von beiden der Fall ist. Zeise äußert darüber keine Vermuthung.

Destillirt man ein weinschwefelsaures Salz mit einer Lösung von $Ba S^2$, erhalten durch Kochen von $Ba S$ mit einer abgewogenen Schwefelmenge, so bekommt man ebenfalls ein ätherartiges Liquidum; es besteht aber aus Thialöl, aus dem vorhergehenden ätherartigen Körper und aus Mercaptan, und wovon die beiden letzteren leicht abdestilliren.

Gräger *) hat die schwarze Materie in brandigen Getreideähren untersucht. Nach seinen Versuchen enthält sie zweierlei Fettarten, von denen Aether die eine, Alkohol die andere, in Aether unlösliche, auszieht. Der Rückstand ist in Ammoniak und in Kali löslich, wird durch Säuren daraus gefällt, und hat überhaupt alle Eigenschaften vom Moder. Es wäre also ein, durch einen fehlerhaften Lebensprozeß hervorgebrachter Moder.

Mitscherlich **) hat gefunden, daß krystallisirte, wasserhaltige Benzoëssäure, wenn man sie, mit dem 3 fachen Gewicht Kalkhydrat vermengt, der trocknen Destillation unterwirft, zerlegt wird in Kohlensäure, die mit der Kalkerde verbunden bleibt, und einen flüchtigen ölartigen Körper, der mit dem

*Verwesungs-
Producte
der Pflanzensubstanzen.
Moder.*

*Producte
von der Zer-
störung der
Pflanzen-
stoffe durch
trockne
Destillation.
Benzin.*

*) Annalen d. Pharm. VIII. 67.

**) Poggend. Annal. XXIX. 231.

Wasser des Hydrats übergeht; weiter bildet sich hierbei nichts, und der Rückstand in der Retorte ist nicht gefärbt. Diesen neuen, ölartigen Körper nennt er *Benzin*. Er hat folgende Eigenschaften: klar, farblos, eigenthümlich riechend, von 0,85 spec. Gewicht, in Eis zu einer krystallinischen Masse erstarrend, bei $+7^{\circ}$ wieder schmelzend, Siedepunkt $+86^{\circ}$; in Wasser unlöslich, wiewohl dieses seinen Geruch annimmt; in Alkohol und Aether leicht löslich. Schwefelsäure kann damit bis zu seinem völligen Ueberdestilliren erhitzt werden, ohne dass es sich verändert; mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt es sich zu einer eignen Säure, der Benzinschwefelsäure. Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke kann damit destillirt werden, ohne dass sie auf einander wirken; aber von rauchender Salpetersäure wird es in der Wärme aufgelöst, aus welcher Auflösung es durch Wasser in Gestalt eines ölartigen Körpers, der dem Bittermandelöl sehr ähnlich ist, gefällt wird. Chlorgas wirkt im Sonnenlicht darauf ein, es bildet sich Salzsäuregas, und eine krystallinische und eine zähe Chlorverbindung. Nach der Analyse ist das Benzin aus 32,62 Kohlenstoff und 7,76 Wasserstoff zusammengesetzt, was mit nur sehr geringer Abweichung einer gleichen Atomen-Anzahl von beiden entspricht. Das specifische Gewicht seines Gases ist 2,77, was mit 3 Volumen Wasserstoffgas und 3 Volumen Kohlengas, zu 1 Volumen condensirt, übereinstimmt. Man kann daraus die rationelle Formel C^8H^8 folgern. Berechnet man dann die einfachen Atome in der krystallisirten Benzoesäure, $=C^{14}H^{12}O^4$, und nimmt an, dass die 4 Sauerstoffatome mit 2 Kohlenstoffatomen Kohlen-säure gebildet haben, so bleiben 12 Atome Kohlenstoff und 12 Atome Wasserstoff übrig, die 4 Atome

Benzin bildeten, und man sieht ein, wie die Säure geradeauf in beide zerlegt werden konnte. Ich führte oben an, daß das spec. Gewicht der krystallisirten Benzoëssäure in Gasform 4,27 ist. Vergleicht man dieses mit dem des Benzins und dem der Kohlensäure, so findet man, daß man darin 1 Volumen Benzin mit 1 Volumen Kohlensäuregas verbunden, und von 2 zu 1 Volumen condensirt annehmen kann. Das hiernach berechnete spec. Gewicht der Benzoëssäure wäre 4,278. Mitscherlich fügt die Bemerkung hinzu, daß die fetten Säuren, beim Erhitzen mit überschüssiger Basis, Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff geben müssen, der doppelt so viel Wasserstoffatome als Kohlenstoffatome enthielte, — eine Ansicht, von der wir jedoch weiter unten sehen werden, daß sie nicht buchstäblich von der Erfahrung bestätigt worden ist. — Die Arbeit wird fortgesetzt werden. In der begonnenen Abhandlung werden mehrere neue Ansichten über die organische Zusammensetzung berührt, deren Entwicklung wir mit Interesse erwarten.

In Beziehung auf den Umstand nämlich, daß das, was wir wasserhaltige Benzoëssäure nennen, als eine Verbindung von Benzin und Kohlensäure, und das Bittermandelöl oder der Benzoylwasserstoff (Jahresb. 1831, p. 198.) als eine Verbindung von Benzin und Kohlenoxyd betrachtet werden kann, hat es Mitscherlich wahrscheinlich zu machen gesucht, daß viele Körper organischen Ursprungs eine analoge Zusammensetzung haben möchten; die Weinschwefelsäure, als aus Aetherin und Schwefelsäure, die Indigschwefelsäure, als aus Indigo und Schwefelsäure zusammengesetzt betrachtet, könne man für die Prototype nehmen, zumal da das Benzin dieselbe Eigenschaft habe, sich mit Schwefel-

säure (die jedoch wasserfrei angewendet werden muß) zu Benzinschwefelsäure zu verbinden, die sich dann, wie die Weinschwefelsäure, mit anderen Basen verbinden lasse. Diese Ansicht ist keineswegs ohne Interesse, und für die Wissenschaft wird es gewiss von Wichtigkeit werden, sie von einem so vorurtheilsfreien Gelehrten, wie Mitscherlich, weiter ausgeführt zu sehen. Ich will hier versuchen, von dem Standpunkt der atomistischen Theorie aus, die theoretischen Alternativen, sowohl in Betreff dieser als anderer analoger Fragen, so viel es möglich ist, klar und faßlich zu machen. Es beruht hier hauptsächlich darauf, was man bei der Frage von Atomen, die aus anderen zusammengesetzt sind, nicht einfachen Atomen, mit dem Ausdruck: *zusammengesetzt aus*, meint. Um von der Vergleichung mit der unorganischen Natur auszugehen, wollen wir als Beispiel ein Salz, das schwefelsaure Kupferoxyd, wählen. Wir wollen uns vorstellen, wir könnten vermöge irgend eines Umstandes die relative Stellung der einfachen Atome in dem zusammengesetzten Atom des Salzes klar sehen. Es ist dann offenbar, daß, wie diese auch sein möge, wir darin weder Kupferoxyd, noch Schwefelsäure wieder finden werden, denn Alles ist nun ein einziger zusammenhängender Körper. Wir können uns, wie ich schon im vorigen Jahresbericht zeigte, im Atom des Salzes die Elemente auf mehrfache Art zusammengepaart vorstellen, z. B. aus 1 Atom Schwefelkupfer, verbunden mit 4 Atomen Sauerstoff, d. h. als Oxyd eines zusammengesetzten Radicals; aus 1 Atom Kupferbioxyd und 1 Atom schwefliger Säure; aus 1 Atom Kupfer und 1 Atom eines Salzbilders SO^+ ; und endlich aus 1 Atom Kupferoxyd und 1 Atom Schwefelsäure. So lange die einfachen Atome zu-

sammensitzen, ist die eine dieser Vorstellungen so gut wie die andere. Handelt es sich aber um das Verhalten, wenn das zusammengesetzte Atom durch die Electricität, oder durch die Einwirkung anderer Körper, zumal auf nassem Wege, zersetzt wird, so wird das Verhältniß ganz anders. Nach den beiden ersten Ansichten wird dann das zusammengesetzte Atom niemals zersetzt; aber wohl nach den beiden letzteren. Nach der Ansicht $\text{Cu} + \text{SO}^*$ kann das Kupfer gegen andere Metalle ausgetauscht werden; wird aber das Kupfer ohne Wiederersetzung weggenommen, wie es bei der Einwirkung der Electricität der Fall ist, so zerfällt das, was vom Atom des Salzes übrig bleibt, in Sauerstoff und Schwefelsäure. Wird dagegen das Kupfersalz, entweder durch eine sehr schwache electricische Kraft, oder durch andere Oxyde, in Kupferoxyd und Schwefelsäure zersetzt, so erhalten sich diese beiden nachher, und das Salz kann aus ihnen wieder zusammengesetzt werden. Diese Verhältnisse müssen natürlicherweise eine Ursache haben, und diese Ursache kann wohl schwerlich eine andere als die sein, daß wenn sich Schwefelsäure und Kupferoxyd zu einem zusammengesetzten Salzatom vereinigen, sich die relative Lage der Atome in den vereinigten binären Körpern nicht wesentlich verändert, welche dadurch willkürlich oft vereinigt oder getrennt werden können, und aus dem mit der Säure verbundenen Oxyd kann das Metall, wie aus dem Oxyd allein, durch ein electropositiveres Metall reducirt werden. Daraus muß aber ungezwungen folgen, daß, bei der Zersetzung zu anderen binären Verbindungen zwischen den Elementen, die Atome eine Umsetzung in ihrer relativen Lage erleiden müssen, wodurch ihr Vermögen, sich von Neuem zu verbinden, entweder vermindert wird, oder wie gewöhn-

lich ganz aufhört. Salpetersaures Ammoniak, welches in Salpetersäure, Ammoniak und Wasser zerlegt, und aus diesen wieder zusammengesetzt wird, kann durch die Wärme in Stickoxydul und Wasser zerlegt werden, ohne daß es nachher wieder aus diesen zusammenzusetzen ist. Dies muß darin seinen Grund haben, daß bei der letzteren Zersetzungsweise die Atome der Elemente in andere relative Lagen versetzt werden, die für ihre Wiedervereinigung hinderlich sind.

Die Wirkung der Wärme auf organische Körper, wobei neue Verbindungen aus ihren Bestandtheilen entstehen, ist in den meisten Fällen mit der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks in Stickoxydul und Wasser analog, und wahrscheinlich ist sie es auch in den Fällen, wo sie zu gleicher Zeit der gemeinschaftlichen Wirkung der Wärme und starker Basen ausgesetzt werden; da aber Ausnahmen möglich sind, so kommt es auf eine gründliche Prüfung an, zu bestimmen, wann sie statt finden.

Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten vorschlagsweise die Meinung aufgestellt, der Aether sei das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals, welches Oxyd mit wasserfreien Säuren vereinbar sei, und in welchem der Sauerstoff gegen einen Salzbilder ausgetauscht werden könne, woraus die verschiedenen Aetherarten entstünden. Indessen konnte das Radical dieses Oxyds nicht für sich dargestellt werden. Vielleicht liegt es in der organischen Zusammensetzung, daß viele oder die meisten der Körper, die man hier als Radicale betrachten kann, so beschaffen sind, daß eine Substitution der negativen Elemente, womit sie sich verbinden, wohl möglich ist; daß aber, wenn man das Atom oder die Atome des negativen Elementes ohne Ersetzung weg-

wegnimmt, in dem Radical die einfachen Atome nicht länger ihre relative Lage beibehalten können, sondern sich auf andere Weise umstellen, so daß das Radical aufhört zu existiren.

Mitscherlich's Ansichten über die Zusammensetzung der Benzoëssäure kommen mit der Ansicht von Gay-Lussac, den Aether als eine Verbindung von Aetherin (C^4H^8) und Wasser zu betrachten, überein. Sie scheint auch darin einen Vorzug vor der eben erwähnten zu haben, daß diese beiden Bestandtheile jeder für sich darstellbar sind. Es entsteht dann die Frage: ist ihre Hervorbringung von Aether zu vergleichen mit der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks in Ammoniak, Salpetersäure und Wasser, oder mit seiner Zersetzung in Stickoxydul und Wasser? Die Substitutionen von Wasserstoffsäuren für Wasser sind in dieser letzteren Ansicht eben so wahrscheinlich, als die von Salzbildern für Sauerstoff in der ersteren. Aber die Verbindungen mit Sauerstoffsäuren, die in der letzteren nothwendig die Hinzufügung von 1 Atom Sauerstoff annehmen müssen, die Zusammensetzung vom Holzgeist, der nach der ersten Hypothese das andere Oxyd vom Aether-Radical ist, und vom Acetal, welches nach derselben Hypothese basischer essigsaurer Aether ist, stimmen auf eine überraschende Weise mit der ersten überein, ohne sich in die letztere einpassen zu lassen, die auch dadurch, daß sich Aetherin und Wasser auf keine Weise zu Aether vereinigen lassen, der wesentlichsten Stütze beraubt wird. Daß in der ersten Hypothese das Radical nicht für sich dargestellt werden konnte, kann eben so wenig als Gegengrund angeführt werden, als man sagen könnte, das salpetersaure Ammoniak bestände nicht aus Salpetersäure, Ammoniak und Wasser, weil die

Salpetersäure nicht für sich darstellbar ist. Es scheint also, daß man die Theilung des Aethers in Aetherin und Wasser eher mit der Theilung des genannten Salzes in Stickoxydul und Wasser vergleichen müsse.

Bekanntlich stellte Gay-Lussac die Ansicht auf, daß man den Rohrzucker als aus Kohlensäure und Alkohol zusammengesetzt betrachten könne, während nachher Dumas ihn als eine Verbindung von Kohlensäure, Aetherin und Wasser betrachtete. Vorausgesetzt, in dem Zucker seien die Bestandtheile in dem Verhältniß enthalten, daß man sie sich auf diese Weise zusammengepaart denken könnte, so folgt doch hieraus noch nicht, daß durch jene Vorstellungsweise die wahre Zusammensetzung des Zuckers repräsentirt werde, weil man unter gewissen Umständen jene Körper aus dem Rohrzucker hervorbringen kann. Erst wenn die Kohlensäure gegen eine andere Säure, und das Aetherin oder der Alkohol gegen einen anderen electropositiven Körper ausgetauscht werden kann, wäre es richtig, den Zucker als aus Kohlensäure und dem basischen Körper zusammengesetzt zu betrachten, da hier mit *zusammengesetzt aus* dasselbe gemeint ist, wie wenn wir sagen, der Kupfervitriol besteht aus Schwefelsäure und Kupferoxyd, oder das salpetersaure Ammoniak aus Salpetersäure, Ammoniak und Wasser.

Um nun auf den Punkt zurückzukommen, von dem ich ausging, nämlich auf die Zusammensetzung der Benzoësäure, so stellt sich die jetzt leichter zu fassende Frage folgendermaassen: ist es wahrscheinlicher richtig, die krystallisirte Benzoësäure als eine Verbindung von Benzin mit Kohlensäure, analog der Benzin-Schwefelsäure, in welcher letzteren die Kohlensäure durch Schwefelsäure ersetzt wäre, zu be-

trachten, als sie für eine wasserhaltige Sauerstoffsäure zu halten, in welcher das Wasser durch Basen ersetzt werden kann, so wie es bei den wasserhaltigen Sauerstoffsäuren im Allgemeinen der Fall ist?

Für die erstere Meinung spricht die Existenz der Benzinschwefelsäure und die Analogie in der Sättigungscapazität zwischen beiden Säuren; für die andere, dagegen die Existenz wasserfreier benzoësaurer Salze, wovon das benzoësaure Silberoxyd ein wohlbekanntes Beispiel ist, und wovon man gewiß noch mehr finden wird, sobald man darnach sucht. Mitscherlich hat diese letztere Alternative im Problem keineswegs übersehen, überläßt es aber fortgesetzten Untersuchungen, ob dadurch die Unzulänglichkeit der ersteren Ansicht bewiesen wird, oder ob das Verhältniß auf andere Weise zu erklären ist.

Versuche über die Destillation der Benzoësäure mit Kalk sind auch in Frankreich von Peligot angestellt worden *). Dieser Chemiker erhielt hierbei außerdem Naphtalin und einen anderen öartigen Körper. Seine Versuche waren aber von denen Mitscherlich's darin verschieden, daß er benzoësauren Kalk ohne Ueberschufs an Kalkerde destillirte, wodurch nur die halbe Menge der Benzoësäure in Benzin verwandelt werden konnte, indem die andere Hälfte, deren Kohlensäure von keiner Basis gebunden wurde, andere Producte lieferte.

Aehnliche Versuche, wie Mitscherlich, hat Bussy über die Destillation der fetten Säuren mit Kalk angestellt **). Das Resultat fiel aber, wie

Destillation
der fetten
Säuren mit
Kalk.

*) L'Institut No. 25. p. 202.

**) Annales de Ch. et de Ph. LIII. 398.

Margeron.

schon erwähnt, keineswegs so aus, wie es der erstere vermuthet hatte; das Destillat bestand zwar unzweifelhaft aus einem nach Mitscherlich's Annahme zusammengesetzten Kohlenwasserstoff, enthielt aber eine Portion unzerstörter Säure in chemischer Verbindung. Es wurde Margarinsäure mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts kaustischen Kalks genau vermischt und destillirt. Außer einer geringen Menge Wassers, ging ein öltiger Körper über, der beim Erkalten erstarrte. Zuletzt zeigte sich etwas mehr brennliches Destillat. In der Retorte blieb ein Gemenge von Kalk und kohlensaurem Kalk, durch sehr wenig Kohle etwas geschwärzt. Der übergegangene Körper wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt. Er bekam den Namen *Margeron* und hatte folgende Eigenschaften: Er schießt in weissen, perlmutterglänzenden Krystallen an, schmilzt bei $+77^{\circ}$ erstarrt wieder krystallinisch, wie Margarinsäure oder Wallrath, und kann bei höherer Temperatur unverändert überdestillirt werden; durch Reiben wird er leicht electrisch, in siedendem Alkohol ist er leicht löslich, jedoch weniger als Margarinsäure. In wasserfreiem Alkohol löst er sich weit mehr, so daß 10 Theile $1\frac{1}{2}$ Th. davon aufnehmen und die Masse beim Erkalten erstarrt. Aether löst im Kochen mehr als $\frac{1}{3}$ seines Gewichts auf und gesteht beim Erkalten. Eben so verhält sich Terpenthinöl. Er schmilzt nicht mit Phosphor zusammen, löst aber etwas davon auf; dagegen schmilzt er nach allen Verhältnissen mit Campher zusammen. Kaustisches Kali wirkt nicht darauf. Von Schwefelsäure wird er unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, von Salpetersäure wenig angegriffen. Chlor wird davon bei gelinder Wärme absorbirt, wobei er sich in ein farb-

loses, dickfließendes Liquidum verwandelt. Durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 83,38 | 34 | 83,34 |
| Wasserstoff | 13,41 | 67 | 13,51 |
| Sauerstoff | 3,21 | 1 | 3,11. |

Legt man zu diesen Atomen noch 1 Atom Kohlensäure, d. h. 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff, so hat man die Zusammensetzung der Margarinsäure. Diefs stimmt aber mit einer anderen Ansicht. Vorausgesetzt, es verlören 2 Atome Margarinsäure allen Sauerstoff bei der Zersetzung, indem sich derselbe mit Kohlenstoff zu Kohlensäure verbindet, so bleibt ein Kohlenwasserstoff zurück, worin die Anzahl der Wasserstoffatome doppelt so groß ist als die der Kohlenatome; tritt nun mit diesem 1 Atom unzersetzter Säure in Verbindung, so hat man $C^{35}H^{67}O^3 + C^{67}H^{134}$, was man als eine, dem Essiggeist analoge, ätherartige Verbindung betrachten könnte. (Indessen fehlt hier das Wasser, welches im Essiggeist enthalten ist, und womit man sich den Kohlenwasserstoff in Aether verwandelt denken könnte.) Auf der anderen Seite kann das Margeron als aus $CO^2 + C^{67}H^{134}$ zusammengesetzt betrachtet werden. Dem gemäß sollte man erwarten, es werde, in Dampfgestalt durch kaustischen Kalk getrieben, Paraffin oder einen damit isomeren Kohlenwasserstoff und Kohlensäure geben. Diefs ist auch in der That der Fall, man erhält sehr viel Paraffin, wiewohl ein Theil Margeron der Zersetzung entgeht.

Wird Stearinsäure mit kaustischem Kalk destillirt, so erhält man einen ganz ähnlichen Körper, welcher *Stearon* genannt worden ist. Es schmilzt bei

+86°, ist in Aether und Alkohol weniger löslich als das Margeron. Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|-------------|-----------|--------|------------|
| Kohlenstoff | 84,78 | 68 | 84,738 |
| Wasserstoff | 13,77 | 134 | 13,630 |
| Sauerstoff | 1,45 | 1 | 1,632. |

Dieser Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff auf doppelt, so viel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff als der vorhergehende. Bei der Zersetzung der Stearinsäure bilden sich 2 Atome Kohlensäure und 1 Atom Stearon. Versucht man, dieses in eine analoge Verbindung von Stearinsäure mit Kohlenwasserstoff zu verwandeln, so wird das Verhältniß $= C^{70}H^{134}O^1 + C^{270}H^{536}$, worin die Wasserstoffatome nicht mehr die doppelte Anzahl ausmachen. Dies zeigt, daß die Vorstellung von Verbindungen einer Säure mit Aetherin nicht als die richtige zu betrachten ist, was auch Bussy veranlaßte, die anfänglich gewählten Namen Esprit pyromargarique und E. pyrostearique in die nun angeführten umzuändern.

Oleon.

Die Oelsäure, auf dieselbe Weise behandelt, gibt einen flüssigen, neutralen, nicht verseifbaren Körper, und Kohlensäure, die bei der Kalkerde bleibt. Dieser Körper, der Oleon genannt werden kann, ist nicht analysirt; zieht man aber von der Zusammensetzung der Oelsäure 2 Atome Kohlensäure ab, so bleiben $C^{68}H^{120}O$, was also die Zusammensetzungsformel vom Oleon sein muß.

Die sogenannte trockne Destillation bereichert die Chemie mit einer Menge neuer Verbindungsarten zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Bis jetzt kannten wir fast nur diejenigen, welche das Leben in seiner schönen Mannigfaltigkeit in der organischen Natur, unter bestimm-

menden Verhältnissen, die wir noch nicht zu ergründen vermochten, hervorbringt. Aber die Zerstörung dieser Substanzen durch höhere Temperatur eröffnet einen neuen Weg zur Hervorbringung von Verbindungsarten, deren reiche Mannigfaltigkeit uns eigentlich zuerst durch Reichenbach offenbart worden ist. Ein anderer Weg ist dabei noch ganz unbenutzt geblieben, nämlich die Untersuchung des Rückstandes in der Retorte in ungleichen Perioden der Destillation. Die nicht flüchtige organische Materie setzt ihre Bestandtheile um für jede Art flüchtiger Materie, die weggeht. Ich habe schon vor längerer Zeit gezeigt, daß z. B. Citronensäure, die zuletzt als Destillationsproducte Brenzcitronensäure, Wasser, Essigsäure und vielleicht Holzgeist gibt, vor der Umwandlung in diese Producte, in nicht flüchtige Substanzen verwandelt wird, nämlich in ein zerfließliches, bitteres Extract, und eine eigne, farblose, krystallisirende Säure *), aus denen dann erst die später kommenden flüchtigen Producte entstehen. Es ist diels so gut wie eine Terre vierge für chemische Forschungen. Nicht minder wichtig ist der Weg, der sich durch Anwendung mehr oder weniger starker Basen eröffnet, deren Verwandtschaft zur Kohlensäure, indem sie dieselbe im Glühen zurückhalten, das Eintreten neuer Verhältnisse bestimmt; eben so die Anwendung solcher Körper, deren Sauerstoffgehalt, indem sie reducirt werden, je nachdem derselbe leichter oder erst bei höheren Temperaturen abgegeben wird, wieder andere Verhältnisse bestimmt. Es ist wahrscheinlich, daß die Arbeiten in diesem Felde für die Theorie und für eine richtigere Ansicht der Zusammensetzungsweise

*) Lehrbuch d. Chemie, 3te Aufl. B. II. 145.

der organischen Körper weit reichhaltiger werden, als Untersuchungen über die unmittelbaren Producte der lebenden Natur.

Pittakal.

Reichenbach *) hat die Liste der von ihm unter den Producten der trocknen Destillation entdeckten Körper mit einer neuen Anzahl vermehrt. In dem Theeröl hat er eine Substanz gefunden, die von Baryt indigblau gefärbt wird, und die er Pittakal nennt (von *Καλλος* schön, und *Πιττα* Harz). Auf welche Weise es in reinem Zustand erhalten wird, ist nicht angegeben. Als Beweis seiner Gegenwart im Theeröl wird folgende Probe angegeben: wenn man den in Wasser untersinkenden Theil desselben, der also erst bei schon vorgerückter Destillation kommt, zuerst mit Kali behandelt, so daß der, größte Theil der Säure darin gesättigt wird, das Oel aber noch eine schwach saure Reaction auf Lackmuspapier behält, und dann unter Umrühren Barythydrat zusetzt, so wird das Oel überall da, wo es von der Luft getroffen wird, dunkelblau. Keine andere Basis als Baryterde bringt diese Reaction hervor. Die Farbe bleibt nicht in diesem Gemenge, sondern wird allmählig schwarz; aber in reinem Zustand erhält sie sich unverändert. Im reinen Zustand hat das Pittakal folgende Eigenschaften: Aus seinen Auflösungen gefällt oder durch Abdunstung erhalten, vereinigt es sich zu einer dunkelblauen, festen, spröden und abfärbenden Masse, die, wie andere dunkelblaue Farben, kupferrothen Strich annimmt. Ist das Pittakal gut gereinigt, so geht die Farbe des Strichs in das Messinggelbe, und ein dünner Ueberzug davon reflectirt ein gelbes Licht, wie von einer Vergoldung. Es hat weder Geschmack

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 1.

noch Geruch, ist nicht flüchtig, und gibt bei der Destillation Ammoniak. Von Wasser wird es nicht aufgelöst, aber in aufgeschlammtem Zustand wird es davon aufgenommen, so, daß es aus einer verdünnten Lösung allmählig ganz niederfällt, was jedoch mit einer mehr concentrirten nicht der Fall ist. Durch einen Zusatz von Alkali zur Flüssigkeit wird es abgeschieden. Es kann mit dieser Auflösung lange gekocht werden, ohne sich im Geringsten zu verändern. Durch Säuren bekommt die Farbe einen Stich ins Rothe. Sie lösen dasselbe auf, und Alkalien scheiden es wieder ab, allein nicht so blau wie zuvor; nur die Essigsäure macht eine Ausnahme, indem es aus dieser mit seiner ersten schönen Farbe wieder hergestellt wird. Unter dem Microscop betrachtet, sieht man, daß der aus der Auflösung in Essigsäure erhaltene Niederschlag aus kleinen Krystallnadeln besteht. Die Verbindung mit Essigsäure soll für Alkali so empfindlich sein, daß sie von einer so geringen Spur gebläut wird, daß sie nicht mehr auf mit Essig geröthetes Lackmuspapier wirkt. Im Uebrigen kann dieser blaue Farbstoff sowohl mit Thonerde als mit Zinnoxyd niedergeschlagen werden, und auf Baumwolle und Leinen ein so dauerhaftes Blau geben, daß es dem Einfluß von Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin widersteht.

Das Picamar, worüber ich das Hauptsächlichste schon im vorigen Jahressb., p. 354., anführte, ist nun von Reichenbach beschrieben worden *). In Betreff der weiteren Einzelheiten verweise ich auf seine Abhandlung.

Picamar.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 292 und 351.

Mesit.

Derselbe *) hat ferner einen anderen, wie es scheint, neuen Körper hervorgezogen, den er Mesit nennt. Er wurde auf folgende Art erhalten: 600 Kilogramme Theer von der Destillation von Buchenholz wurden in einer Destillirblase bei einer so gelinden Wärme erhitzt, daß nur das Flüchtigste abgetrieben, und die Destillation unterbrochen wurde, als 20 Litres übergegangen waren. Das Destillat war ein Gemenge von Oel und saurem Wasser. Es wurde mit kohlen-saurem Kali gesättigt, wobei sich noch mehr Oel abschied. Es wurde noch einmal destillirt, und hierbei ging, noch ehe die Flüssigkeit ins Sieden gekommen war, ein öartiges Product über. Es wurde abgenommen, eben als das Sieden eintrat. Dieses Oel wurde nun mit zerfallenem Kalk angerührt und noch einmal destillirt, um Kreosot, Picamar und gelbfärbende Materie zurückzuhalten. Das Oel wurde nun farblos erhalten, und war, bis auf einen Eupion-Gehalt, rein. Letzteres wurde durch Schütteln mit der 15fachen Menge Wassers abgeschieden, indem sich der Mesit auflöste und das Eupion auf der Oberfläche blieb. Aus dem Wasser wurde der Mesit durch Destillation im Wasserbade wieder erhalten. Das Destillat wurde so lange mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, als dieses noch feucht wurde, abgegossen und über eine kleine Menge frischen Chlorcalciums destillirt. Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: Farblos, von aromatischem, angenehm spirituosem Geruch, dünnflüssig wie Alkohol, spec. Gewicht 0,805 bei $+18^{\circ}$, Siedepunkt $+62^{\circ}$. Leicht entzündlich, mit gelblicher leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennend. Wasser löst nicht mehr als sein halbes Ge-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 175.

wicht davon auf; aber auch der Mesit löst sein halbes Gewicht Wasser auf. Mit Aether und Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar. Mit Chlor vereinigt er sich leicht zu einer in Wasser nicht löslichen Verbindung, die farblos und klar ist, und einen äußerst reizenden Geruch hat. Zusage dieses Verhaltens hält Reichenbach diesen Körper für Spiritus pyroaceticus. Er macht sich selbst den Einwurf, daß der letztere nach allen Verhältnissen von Wasser gelöst wird, 0,7925 spec. Gewicht bei $+18^{\circ}$ hat, und bei $+57^{\circ}$ siedet, nach Liebig's Versuchen. Dennoch betrachtet er diese wesentlichen Verschiedenheiten als wenig bedeutende Zufälligkeiten, und führt statt ihrer eine Menge von Ähnlichkeiten an, die theils in mangelnder Reaction mit denselben Reagentien, theils im gleichen Auflösungsvermögen für gewisse Körper bestehen; eine Vergleichung, die unstreitig interessant ist, die aber bei Körpern von ziemlich ungleicher Natur stimmen könnte. Einer der dabei beobachteten Umstände, der besonders Aufmerksamkeit verdient, ist, daß beide aus der Auflösung in Wasser durch kaustisches Kali abgeschieden werden, was mit Chlorcalcium nicht geschieht. Weit entfernt, die Identität beider Körper darzuthun, lassen im Gegentheil die Angaben noch starke Zweifel. Erst wenn aus dem Mesit ein anderer Körper abgeschieden werden könnte, welcher dessen Flüchtigkeit vermindert und Ursache ist, daß er sich nicht nach allen Verhältnissen mit Wasser vermischt, würde eine solche Identität annehmbar sein; allein Reichenbach hat weder bewiesen, daß sich der Kochpunkt des Mesits während der Destillation verändert, noch hat er zu zeigen gesucht, daß der Antheil von Mesit, der vom Wasser aufgelöst wird, verschieden ist von dem,

der nicht aufgenommen wird, womit die Vergleichung hätte anfangen müssen. Erhält sich der Kochpunkt unverändert, und giebt die Auflösung in Wasser bei neuer Destillation einen mit dem ungelösten Theil identischen Körper wieder, so ist offenbar Reichenbach's Mesit kein Essiggeist.

Holzgeist.

Reichenbach *) ist meines Erachtens hierbei zu weit gegangen, daß er seine Vergleichung auch auf den Holzgeist ausgedehnt hat, den er für ein Gemenge von Alkohol und Mesit hält, aus dem Grunde, weil der Mesit, wiewohl er Chlorcalcium nicht auflöst, doch nicht aus seiner Auflösung in Alkohol abgeschieden wird, wenn man Chlorcalcium hinzusetzt; da nun der Holzgeist Chlorcalcium auflöst, so findet er darin den Beweis, daß dieser Körper alkoholhaltiger Mesit ist. Er führt an, daß der Holzgeist, nach Hermann's Versuchen, Essigäther gebe. Hermann hatte die Güte, mir von diesem Aether mitzuthellen. Er ist nichts Anderes als ein reinerer Holzgeist, aus welchem kaustisches Kali nach jahrelanger Einwirkung weder Alkohol noch Mesit abgeschieden hat. Vorläufig scheinen also die Umstände dafür zu sprechen, daß Reichenbach's Mesit ein neu entdeckter Körper sei, der nichts mit dem Holzgeist, und wahrscheinlich auch nichts mit dem Essiggeist zu thun hat.

Paranaphthalin.

Reichenbach **) hat ferner noch einen dritten Körper aus der Wissenschaft zu streichen versucht, nämlich das von Dumas entdeckte Paranaphthalin (Jahresber, 1834, p. 360.). Es ist dies eine krystallisirte, flüchtige Substanz, die sich mit dem Naphthalin zu Ende der Steinkohlen-Destillation bil-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IX. 241.

**) Poggend. Annal. XVIII. 498.

det. Reichenbach findet Dumas's Angabe bestätigt, daß man eine krystallinische, gelb gefärbte Substanz erhält, die vom Naphtalin ganz verschieden ist; nach ihm aber beruht der Unterschied auf der Einmischung einer Substanz, die eigentlich weiß ist, aber an der Luft gelb wird, und auf der Gegenwart von Paraffin. Das letztere findet man, wenn man die Masse in warmer concentrirter Schwefelsäure auflöst, wobei es obenauf schwimmt, während sich das Naphtalin mit der Säure verbindet. Die gelbe Substanz, deren Vorhandensein auch Dumas erwähnt, kann durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol, und zuletzt durch Sublimation, größtentheils entfernt werden. Ehe das durch Krystallisation gereinigte, farblose Naphtalin sublimirt wird, färbt es sich an der Luft allmählig gelb, besonders durch Einfluß des Sonnenlichts. Durch Sublimation wird es gänzlich in Naphtalin verwandelt. Im Uebrigen fand Reichenbach, daß beide dasselbe spec. Gewicht hatten, und sich in ihrem Verhalten zu Reagentien und Lösungsmitteln ähnlich verhielten, mit dem einzigen Unterschied, daß die Lösung des Naphtalins in Schwefelsäure eine grüne, und die des Parannaphtalins eine braune Farbe hat, was er von der Gegenwart des gelben Farbstoffs im letzteren ableitet. Es ist nicht zu leugnen, daß Reichenbach viele Wahrscheinlichkeit für sich hat. Diese, zu gleicher Zeit gebildeten und gleich zusammengesetzten Substanzen müssen auch dieselben physikalischen Eigenschaften haben; aber der unpartheiische Leser, der die Gründe für und wider erwägt, wird nicht durch die von Reichenbach angeführten Aehnlichkeiten überzeugt, da von diesem die wesentlichen Verschiedenheiten, welche eben Dumas bestimmten, beide Körper für verschiedene isomeri-

sche Modificationen zu halten, gänzlich übergangen worden sind. Diese sind: Schmelzpunkt des, durch wiederholte Sublimationen gereinigten, Paranahtalins $+180^{\circ}$ (der des Naphtalins $+79^{\circ}$); Siedepunkt $+300^{\circ}$ (der des Naphtalins $+212^{\circ}$), spec. Gew. in Gasform 6,741 (das des Naphtalins 4,489). Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Löslich in kochendem Alkohol, woraus es in Flocken niederfällt. Das Naphtalin löst sich leicht auf und krystallisirt. Würden diese Verschiedenheiten wirklich von der Einmischung einer fremden Substanz herühren, so müßte diese in einiger Menge vorhanden sein; damit aber dann Naphtalin und Paranahtalin gleich zusammengesetzt sein könnten, müßte auch diese dritte Substanz mit ihnen isomerisch sein. Reichenbach fand, daß sich sein gelbes Naphtalin, durch die von ihm angegebene Reinigung, dem reinen in Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Alkohol immer mehr näherte; er gibt aber nicht an, wie weit es zuletzt kam. Außerdem fand er es in Aether leicht löslich. So verhielt sich nicht das von Dumas. Es wäre möglich, daß bei ungleichen Steinkohlenarten Verschiedenheiten existirten, die Ursache wären, daß aus gewissen Arten Destillationsproducte entstünden, die man im Destillat anderer nicht findet. Diefes ist nicht unwahrscheinlich. Es wäre möglich, daß die von Reichenbach untersuchte Masse keine Spur von Paranahtalin enthielt, und daß dieses gar nicht aus seinen Steinkohlen erzeugt wird. Kurz, wenn auch Reichenbach's Versuche an die Existenz des Paranahtalins ein Fragezeichen heften, so widerlegen sie dieselbe doch nicht.

Naphtalin.

In seiner Arbeit über das Naphtalin und Paranahtalin äußerte Dumas, gegen Reichenbach,

dafs das Naphtalin in allen verschiedenen Producten der Steinkohlen-Destillation in zunehmender Menge von Anfang bis zu Ende enthalten sei. Reichenbach hat dagegen bestimmt erklärt, dafs das Naphtalin nicht eher hervorgebracht werde, als bis die Destillationsproducte einer viel höheren Temperatur, als die einfache trockne Destillation erfordert, ausgesetzt würden, weshalb man auch in einem Steinkohlenöl, welches durch einfache Destillation erhalten sei, kein Naphtalin finde, wenn sich anders nicht etwa gegen das Ende ein wenig bilde, wo die Gefäße zu glühen anfangen. Er wiederholte seine früheren Versuche *), fand aber nicht die geringste Spur von Naphtalin im Steinkohlentheer, und erklärt daher Dumas's Angabe nur für den Fall richtig, wenn das Steinkohlenöl in Gasbeleuchtungs-Apparaten gebildet wird, wo ein Theil der überdestillirenden Producte von Neuem einer stärkeren Hitze ausgesetzt wird. Die von Dumas als eine Möglichkeit hingestellte Idee, dafs das Naphtalin schon in den Steinkohlen gebildet enthalten sei, hält Reichenbach für unwahrscheinlich, weil man gleich viel Naphtalin aus dem Theer von Holz erhalte.

Die Zusammensetzung des Naphtalins ist von Neuem untersucht worden. Blanchet und Sell haben dasselbe in Liebig's Laboratorium analysirt **). Die Verbrennung gab:

| | | |
|-------------|---------------|---------------|
| Kohlenstoff | 94,49 | 94,56 |
| Wasserstoff | 6,34 | 6,34 |
| | <u>100,83</u> | <u>100,90</u> |

Diese Analysen gaben also einen Ueberschufs. Fällt derselbe blofs auf den Wasserstoff, wie es

*) Poggend. Annal. XXVIII. 484.

**) Privatim mitgetheilt.

wohl am wahrscheinlichsten ist, so besteht das Naphtalin aus C^5H^2 , dem zufolge also Oppermann's Analyse, gegen Dumas, bestätigt werden würde. Berechnet man dagegen das Resultat so wie es ist, so stimmt es vollkommen mit C^5H^4 , mit welcher Zusammensetzung auch die der naphtalinschwefelsauren Salze auf eine Art übereinstimmt, die keinen Zweifel übrig zu lassen scheint.

Chlornaphtalin.

Laurent *) hat eine erneuerte Untersuchung über das Chlornaphtalin angestellt. Im vorigen Jahresberichte, p. 358., führte ich Dumas's Analyse an, mit einigem Zweifel über deren Richtigkeit, was auch nun durch die neue Analyse gerechtfertigt wird. Laurent's Versuche scheinen zu zeigen, daß sich das Naphtalin auf zweierlei Weise mit dem Chlor vereinigt, theils unverändert, theils verändert, in der Art, daß das Chlor 1 Atom Wasserstoff wegnimmt, womit es Salzsäure bildet, und eine Verbindung von Chlor mit einem an Kohlenstoff reicheren Kohlenwasserstoff übrig bleibt. Beide Verbindungen bilden sich zusammen, jedoch so, daß diejenige, welche unverändertes Naphtalin enthält und flüssig ist, sich in der größten Menge bildet. Die andere ist fest, und bildet sich theils gleichzeitig mit der ersteren, theils zuletzt aus dieser, so daß durch hinreichend lange fortgesetzte Einwirkung das meiste Naphtalin in dieselbe verwandelt werden kann. Bei dieser Operation darf mit der Zuleitung von Chlor nicht eher aufgehört werden, als bis alles Naphtalin damit vereinigt ist. Es entsteht dann eine Masse, die nach dem Erkalten, von der gelinden Erwärmung, welche die Operation erfordert, das Ansehen und die Consistenz von erstarrtem Baumöl hat. Kalt mit

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 275.

mit Aether behandelt, zieht dieser einen Theil aus; das Ungelöste wäscht man nachher mit noch etwas mehr Aether ab. Was dann zurückbleibt, ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches nach dem Auflösen in dem 30fachen Gewicht siedenden Aethers beim Erkalten in durchsichtigen, rhomboidalen Tafeln krystallisirt. Dieser Körper schmilzt bei $+160^{\circ}$ und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei einer raschen Hitze kann er in offner Luft sublimirt werden. Aber in verschlossenen Gefäßen destillirt, wird er zersetzt, es scheidet sich Kohle ab, und es geht ein Körper über, der, ohne krystallinisches Gefüge anzunehmen, erstarrt. Er ist in Wasser unlöslich. Kochender Alkohol nimmt sehr wenig davon auf, und beim Erkalten scheidet er sich wieder in Schuppen ab. In Aether ist er etwas löslich, weit mehr in heißem als in kaltem. Er brennt nicht ohne Docht. Von Kalium wird er mit Explosion zersetzt, unter Abscheidung vieler Kohle. Chlor, Brom und Jod wirken nicht darauf. Von Salpetersäure wird er langsam zersetzt, unter Bildung eines gelben krystallinischen Körpers. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf; eben so wenig verdünnte Alkalien. Kocht man ihn aber mit kaustischem Kali, so entsteht Chlorkalium und ein neuer krystallisirender Körper. Nach der Analyse bestand er aus 45,1 Kohlenstoff, 2,5 Wasserstoff und 52,4 Chlor. Diefes stimmt mit $C^5H^3 + Cl$. Man kann also annehmen, dafs von 3 einfachen Atomen Chlor das eine 1 Atom Wasserstoff wegnimmt und als Salzsäure weggeht, während das übrige Doppelatom sich mit dem neugebildeten Atom C^5H^3 verbindet. Die vom Aether aufgelöste flüssige Verbindung enthält eine gewisse Menge der krystallisirenden aufgelöst, nicht blofs im Aether, sondern in der liquiden Chlorverbindung

selbst, so daß sie nicht trennbar sind. Nachdem Laurent eine sehr concentrirte Lösung in Aether lange Zeit an einer kalten Stelle hatte stehen lassen, um daraus so viel wie möglich von der festen Verbindung absetzen zu lassen; wurde der flüssige Theil mit Kupferoxyd verbrannt. Das Resultat fiel in der Art aus, daß es einem Gemenge von viel $C^5H^4 + Cl$ mit weniger $C^5H^3 + Cl$ entsprach. Daß sich dieß wirklich so verhielt, bewies er ferner dadurch, daß es durch neue Behandlung mit Chlor glückte, den größten Theil davon, unter Entwicklung von Salzsäure, in $C^5H^3 + Cl$ zu verwandeln. Die liquide Verbindung hatte übrigens folgende Eigenschaften: Oelartige Consistenz, gelbe Farbe, schwerer als Wasser, größtentheils unverändert destillirbar, nicht ohne Docht brennend, nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, in allen Verhältnissen mit Aether mischbar. Von Kalium wird sie, selbst im Kochen, wenig angegriffen; auch von kaustischem Kali wird sie nicht mehr zersetzt, als man einem kleinen Gehalt an krystallisirender Verbindung zuschreiben kann.

Steinkohlenöl.

Blanchet und Sell*) haben das Steinkohlenöl analysirt, nachdem es durch Abkühlung vom Naphtalin befreit, und nachher über Kalkhydrat rectificirt worden war. Spec. Gewicht 0,911, Siedepunkt $+160^\circ$. Zusammensetzung nach einem Versuche: 88,94 Kohlenstoff und 9,15 Wasserstoff; nach einem andern Versuche: 89,36 Kohlenstoff und 9,00 Wasserstoff. Hier ist also ein Verlust von fast 2 Proc. Dieß Oel hatte die Eigenschaft, von verdünnter Schwefelsäure verändert zu werden, indem sich eine rothe Auflösung bildete und ein Oel

*) Annalen d. Pharm. VI. 311.

abschied, welches letztere nicht brandig, sondern ätherartig roch. Außerdem gab es mit Schwefelsäure eine Säure, die sich ohne Fällung mit Baryt sättigen liefs.

Dieselben untersuchten auch das persische Petroleum, von dem sie, in Uebereinstimmung mit Unverdorben *), fanden, dafs es ein Gemenge aus mehreren, ungleich flüchtigen Oelen war, die sich nicht trennen liefsen, aber bei fractionirter Destillation in veränderten relativen Mengen erhalten wurden. Sie nahmen das flüchtigste, das 0,749 spec. Gewicht bei $+15^{\circ}$, und $+94^{\circ}$ Siedepunkt hatte. Es gab 85,40 Kohlenstoff und 14,23 Wasserstoff (0,27 Verlust). Das am wenigsten flüchtige hatte 0,849 spec. Gewicht und $+215^{\circ}$ Siedepunkt, und bestand aus 87,7 Kohlenstoff und 13,0 Wasserstoff (Ueberschufs 0,7). Folgende Zusammenstellung zeigt, wie die Analysen, die wir bis jetzt vom Petroleum haben, ausgefallen sind:

| | Spec. Gew. | Kohlenst. | Wasserst. | Sauerst. | |
|------------------|------------|-----------|-----------|----------|-------------------|
| De Saussure | 0,836 | 88,02 | 11,98 | — | } von Ambiano. |
| Derzelbe | 0,753 | 84,65 | 13,31 | 2,04 | |
| Thomson | 0,753 | 82,20 | 14,20 | — | |
| Ure | — | 83,04 | 12,31 | 4,65 | } aus Persien. |
| Herrmann | 0,760 | 88,50 | 11,50 | — | |
| Dumas | — | 86,40 | 12,70 | — | |
| Derselbe | — | 87,83 | 12,30 | — | |
| Blanchet u. Sell | — | 85,40 | 14,23 | — | |
| Dieselben | — | 87,70 | 13,00 | — | |

Geiger **) hat eine Vergleichung zwischen Untersuchungen von mehreren Rhabarberarten angestellt, sowohl hinsichtlich der äusseren Beschaffenheit, als auch hinsichtlich der inneren Beschaffenheit, als auch hinsichtlich der Theile.

*) Annalen d. Pharm. VI. 308.

**) A. a. O. pag. 308.

sichtlich der chemischen Reactionen. Henry ¹⁾ hat die Cortex Paraguanan untersucht, eigentlich in der Absicht, um darin Chinabasen zu finden, die aber nicht entdeckt wurden. Parisel ²⁾ hat die Radix Pyrethri analysirt. L'Herminier ³⁾ hat die Reactionen mehrerer Indigoferaspecies, so wie auch das Bois jaune des montagnes de la Guadeloupe, das er Malenea cymosa nennt, untersucht ⁴⁾; Bizio ⁵⁾ den Saft von Cocos nucifera, worin er eine zuckerartige Substanz fand, die Mannazucker zu sein scheint. Im Oel der Mandel fand er ein leicht krystallisirendes Stearin, das er Cocin nennt. Riccord Madianna ⁶⁾ hat mehrere Theile von Melia sempervirens untersucht; Fleurot ⁷⁾ mehrere Theile von Sophora japonica; R. Madianna ⁸⁾ die Blüthen von Poinciana pulcherrima. Trommsdorff ⁹⁾ hat die Cascarillenrinde analysirt; Mannheim ¹⁰⁾ die Kubeben; Wyfs ¹¹⁾ die Blüthen von Anthemis nobilis; Torosiewicz ¹²⁾ die Wurzel von Cucumis Melo. Wird das Wasserextract mit Alkohol ausgezogen und dieser verdunstet, so bleibt ein zerfließliches Extract, welches er Melonemetin nennt, aus dem Grunde, weil es bei Menschen in einer Dosis von 2 Gran Brechen erregt.

-
- 1) Journ. der Pharmacie, XIX. 201. — 2) Ibid. p. 251. —
 3) Ibid. p. 257. — 4) Ibid. p. 384. — 5) Ibid. p. 455. —
 6) Ibid. p. 500. — 7) Ibid. p. 210. — 8) Ibid. p. 625. —
 9) Dessen N. Journ. d. Pharm., XXVI. 130. — 10) Buchner's Repertorium, XLIV. 199. — 11) Ibid. XLVI. 18. —
 12) Ibid. XLV. 1.
-

Thierchemie.

Ferdinand Rose *) hat das Verhalten des Eiweisses zu verschiedenen Metallsalzen untersucht, nämlich zu Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenchlorid und schwefelsaurem Zinkoxyd. Nach den Angaben von Bostock u. Orfila hatte man vermuthet, diese Verbindungen beständen aus einem Albuminat vom Oxyd, verbunden mit einer Portion vom Salz, die sich zugleich mit niedergeschlagen hätte; allein aus Rose's Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dafs letzteres nicht der Fall ist, und dafs sich das Albuminat allein niederschlägt. Oft ist es der Fall, dafs das Albuminat des Metalloxyds in Eiweifs, welches ein Albuminat von Natron ist, so wie im überschüssigen Metallsalz aufgelöst wird. Ersteres ist mit allen der Fall, letzteres nur mit einigen. Die Albuminate von Quecksilberoxyd und Kupferoxyd werden nicht von einem Ueberschufs der Salze dieser Metalle aufgelöst; dies geschieht aber mit denen von Eisenoxyd und Zinkoxyd, wenn die Salze dieser Oxyde im Ueberschufs hinzukommen. Das Eiweifs hat eine sehr geringe Sättigungscapacität. Rose suchte sie zu bestimmen; allein die Resultate fielen für ungleiche Metalloxyde so variirend aus, dafs diese Bestimmung nicht gelingen wollte. Die Albuminate sind in Essigsäure und in den Alkalien löslich. *Quecksilberoxyd-Albuminat*, in Essigsäure gelöst, wird von schwefel-

*Bestand-
theile des
Bluts.
Eiweifs.*

*) Poggend. Annal. XXVIII. 132.

saurem Kupferoxyd mit grüner, und von Eisenchlorid mit braungelber Farbe gefällt. Seine Auflösung in Alkali dunkelt und setzt Quecksilber ab, besonders beim Erwärmen. Das *Kupferoxyd-Albuminat* ist blafsgrün. Seine Auflösung in Ammoniak ist blau, die in Kali und Natron violett. Im Kochen schlägt sich Kupferoxyd nieder, wobei aber die violette Farbe bleibt. — Das Blutwasser gibt ganz dieselben Verbindungen; nur war die Sättigungscapacität dieses Eiweifses etwas geringer.

Blutroth.

Der rothe Farbstoff des Bluts gibt mit den Metallsalzen ganz ähnlich beschaffene Verbindungen; sie sind aber braun, und ist das Metalloxydsalz richtig abgeschieden, so lösen sie sich wieder mit rother Farbe im Waschwasser auf, werden aber bei Zusatz von mehr Metallsalz gefällt. Sie sind ebenfalls in Essigsäure und in Alkalien löslich. Das Blutroth hat eine etwas größere Sättigungscapacität als das Eiweiß.

Fett im Blut.

F. Boudet *) hat das im Menschenblut enthaltene Fett untersucht. Das durch Aderlaß von drei Personen gesammelte Blut wurde im Wasserbad eingetrocknet, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, und was ungelöst blieb getrocknet, gepulvert und mit Alkohol ausgekocht, der sich beim Erkalten trübte, und filtrirt und alsdann abgedampft wurde. Das unter der Abkühlung sich absetzende Fett nennt er Serolin. Dasselbe hatte folgende Eigenschaften: es bildete Flocken von fettigem, perlmutterglänzendem Ansehen, reagierte weder sauer noch alkalisch, schmolz bei $+36^{\circ}$, konnte theilweise unverändert überdestillirt werden, während es sich partiell mit einem eigenen, charakteristischen Geruch

Serolin.

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 337.

und Bildung alkalischer Dämpfe zersetzte. Es gab keine Emulsion mit Wasser. In geschmolzenem Zustande schwamm es darauf. Es löste sich nur in höchst geringer Menge in kochendem Alkohol von 0,833, und gar nicht in kaltem; in Aether dagegen war es leicht löslich. Von verdünnten Säuren wurde es nicht verändert, und von kaustischem Kali nicht verseift.

In dem nach der Verdunstung des Alkohols bleibenden Rückstand fand er mehrere Fettarten. Kalter Alkohol von 0,833, womit dieser Rückstand extrahirt wurde, liefs ein weisses Fett ungelöst, welches alle Eigenschaften des phosphorhaltigen, festen Fettes im Gehirn hatte. Beim Stehen setzte die Alkohollösung blättrige Krystalle von einem Fett ab, von dem Boudet's Versuche deutlich zu erweisen scheinen, dafs es mit Cholesterin identisch war. Was dann in der Lösung blieb und durch deren Verdunstung erhalten wurde, war eine wirklich seifenartige Verbindung von Oelsäure und Margarinsäure mit Alkali.

Vergleicht man diese Angabe mit dem, was ich über das im Blut befindliche Fett angeführt habe *), so stellen sich so bedeutende Abweichungen heraus, dafs wir offenbar nicht ein und dasselbe Fett untersucht haben. Boudet's Versuche betreffen das Fett aus abgedampftem Menschenblut, worin also der ganze Fettgehalt enthalten war; die meinigen betreffen das Ochsenblut und nur den Theil vom Fett, der sich beim Schlagen von arteriellem Blut mit dem Faserstoff absetzt, aus dem ich es nachher mit Aether auszog.

*) Lehrb. d. Chemie, 1831. IV. 45.

Färbung des
Blutes durch
Salze,

Gregory und Irvine *) haben die Farbenveränderung, die der schwarze Blüt Kuchen durch Salze erleidet (Jahresh. 1834, p. 370.) untersucht, und haben gefunden, daß er in absolut sauerstofffreien Luftarten und selbst in der Barometerleere von ihnen geröthet wird. Dagegen wurde er nicht von Blutwasser und nicht von einer Kochsalzlösung geröthet, die so verdünnt war, wie das Kochsalz im Serum ist. Geröthet wurde er aber von Sauerstoffgas und von atmosphärischer Luft, und sie folgern hieraus ganz richtig, daß, wenn auch in beiden Fällen die Farbenveränderung gleich sei, der innere Vorgang doch offenbar in beiden Fällen verschieden sein müsse. Hegewisch hat mir privatim mitgetheilt, daß dunkel gewordenes Blut in einer concentrirten Zuckerauflösung wieder geröthet werde.

Cholera-blut.

In Uebereinstimmung mit allen Anderen, die früher das Blut von Cholera-kranken untersuchten, hat Lecanu **) gefunden, daß es viel concentrirter ist, als im gesunden Zustande. In vier verschiedenen Fällen fand er 25, 34, 37 und 52 Proc. Rückstand beim Eintrocknen des Blutes. In der Beschaffenheit dieser nicht flüchtigen Bestandtheile fand er außerdem keine bemerkenswerthe Verschiedenheit vom gesunden Zustande; er glaubte aber eine Verminderung des Alkali-Gehalts in Blut zu finden, und zwar in dem Grade, daß in einem Fall die nach der Gerinnung des Blutes bleibende Flüssigkeit Lackmus röthete.

Athmen der

Dutrochet ***) hat gezeigt, daß der Athmungs-

*) Ed. N. Phil. Journ. XVI. 185.

**) Journ. de Ch. med. IX. 21.

***) A. a. O. pag. 184. 630.

prozeß der Wasser-Insecten, der, wie bei den in der Luft lebenden Insecten, durch Luftkanäle unterhalten wird, auf dem längst bekannten Umstand beruht, daß Wasser, welches mit einem Gas imprägnirt ist und mit einem anderen in Berührung kommt, einen Austausch macht, dessen GröÙe mit der ungleichen Capacität des Wassers für Gase relativ ist, so daß ein Gas, welches in Wasser wenig löslich ist, eine gröÙere Menge eines löslicheren austreibt. Indem der Sauerstoff in den Luftkanälen in Kohlensäuregas und Stickgas verwandelt wird, saugt das Wasser die Kohlensäure allmählig auf; ersteres ist jetzt nur noch mit Stickgas in Berührung, welches es gegen Sauerstoffgas austauscht, das von ihm in einem gröÙeren Verhältniß abgegeben wird, als es aus den Luftkanälen Stickstoff aufnimmt, so daß auf diese Weise die Luft in den Kanälen beständig in einem gewissen Grade sauerstoffhaltig bleibt, Audouin hat gezeigt, daß ein Insect, *Blenius fulvescens*, welches eigentlich zum Leben in der Luft organisirt ist, sich nahe am Strande unter Steinen auf dem Meeresboden aufhält, so daß es bei der Ebbe wieder an die Luft kommt. Beim Eintritt der Fluth bilden sich um die mit Haaren umgebenen Mündungen der Luftkanäle Luftblasen, aus welchen Behältern das Insect athmet, indem der Sauerstoffgehalt darin, vermöge des eben erwähnten Austausches, allmählig aus dem Wasser wieder ersetzt wird.

Guibourt *) hat den Speichel von einer Frau analysirt, die periodische Anfälle von einem außerordentlichen Speichelflusse hatte, der bis zu mehreren Pfunden in 24 Stunden ging. Diese Analyse, zu der doch Material genug zu Gebot stand, um

Wasser-Insecten.

Secretionen
und
Excretionen.
Speichel.

*) Journ. de Ch. med. IX. 197.

im Detail und mit Genauigkeit angestellt zu werden, hat kein recht bestimmtes Factum geliefert, außer etwa, daß der Speichel 0,56 Proc. fester Bestandtheile enthielt. Nachdem Guibourt, so viel er davon wußte, die früheren Untersuchungen über diese Materie beleuchtet hat, schließt er mit der Erklärung, daß seine Untersuchung wesentliche Veränderungen in Betreff meiner Angaben über die Zusammensetzung des Speichels herbeiführe. Dabei begeht er zwei Fehler, erstlich, daß er ein offenbar krankhaftes Product für einen Typus des Normalzustandes dieser Flüssigkeit betrachtet, und zweitens, daß er für einen Irrthum von meiner Seite hält, was er anders gefunden hat. Da seine Versuche hauptsächlich in Reactionsproben bestanden, wobei er aber andere Reactionen erhielt als ich, so ist darüber nicht viel anzugeben. Das Wesentlichste ist, daß der von ihm untersuchte Speichel durch Kochen unklar wurde, also ein wenig Eiweiß aufgelöst enthielt, und daß die in Alkohol unlösliche Substanz, die ich Speichelstoff genannt habe, von Reagentien gefällt wurde, während ich das Gegentheil gefunden habe. Allein Guibourt befolgte nicht meinen Reinigungsprozeß, um sie von Alkali zu befreien, was er unnöthig fand, weil, wenn es kaustisches Alkali gewesen wäre, Alkohol es ausgezogen haben würde, und wäre es kohlensaures gewesen, so würde, nach Pelouze's Angaben (Jahresbericht 1834, p. 67.), ein Gemenge von Alkohol und etwas Essigsäure dasselbe nicht ausgezogen haben. Er fand, daß die Lösung stark von Gerbstoff gefällt wurde, aber nicht von Quecksilberchlorid. Indessen hatte er sie nur so unvollständig mit Alkohol behandelt, daß sie noch so viel Kochsalz enthielt, um nach dem Verdunsten Würfel davon zu

geben. Endlich glaubt er, sie enthalte so viel phosphorsaures Natron, daß davon die alkalische Reaction herrühre.

Lassaigne *) hat einen 18 Unzen wiegenden Speichelstein analysirt, der aus dem Speichelgang eines Esels ausgeschnitten worden war. Er bestand aus kohlensaurem Kalk 86,0, phosphorsaurem Kalk mit einer Spur von Eisenoxyd, Speichelschleim 6,4, löslicher Substanz aus dem Speichel 1,0, Feuchtigkeit 3,6.

Penot **) hat eine Analyse von den Rindvieh-Excrementen angestellt, aber die Resultate davon so unordentlich mitgetheilt, daß ich keine procentische Aufstellung davon geben kann. Er fand 69 Proc. Wasser darin, und 26,39 Proc. in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Substanzen. Die löslichen bestanden aus Salzen, einer bitteren (gallenartigen), und einer zuckerartigen Substanz (Gallenzucker), Chlorophyll und Eiweiß. Dagegen wird mit keiner Sylbe der eignen extractiven Substanz, Morin's Bubulin, erwähnt (vergl. Jahresb. 1832, p. 331.).

Wackenroder ***) hat einige Analysen des Harns angestellt, deren Resultate jedoch mehr den Pathologen als den Chemiker interessiren, weshalb ich nur darauf hinweise. Wie schon Scheele gefunden hatte, fand auch er, daß der Harn sehr junger Kinder keine Harnsäure enthält, daß aber in Folge einer krankhaften Disposition in den Nieren oder der Harnblase diese Säure darin auftritt, selbst bis zu dem Grade, daß eine in der Leiche eines

*) Journ. de Ch. med. IX. 216.

**) A. a. O. pag. 659.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 407., IX. 7 u. 67.

20 Wochen alten Kindes gefundene Nieren-Concretion hauptsächlich aus Harnsäure und harnsaurem Ammoniak bestand.

Cantin *) fand in dem Harn eines 8jährigen Mädchens Harnzucker und zugleich Berlinerblau. Der Harn wurde blau gelassen, und blieb so lange klar dunkelblau, bis sich Alkali darin bildete, wo alsdann die Farbe verschwand. Durch Zusatz einer Säure konnte er also blau erhalten werden. Man vermischte hierbei einen Versuch, der die Natur des blauen Farbstoffs leicht außer allen Zweifel gesetzt hätte, ob nämlich die blaue Farbe wieder erschienen wäre, wenn man in den alkalisch gewordenen und dadurch entfärbten Harn eine freie Säure, entweder allein, oder zugleich mit einem Eisensalz, getropft hätte. So viel scheint aus den Versuchen hervorzugehen, daß die blaue Farbe im Rückstand vom abgedampften Harn wieder gefunden wurde, der dabei unter Ammoniak-Entwicklung sauer geworden war, und bei dem Ausziehen mit Wasser eine blaue Substanz ungelöst liefs, die sich zu Alkali und beim Verbrennen wie Berlinerblau verhalten haben soll.

Harnsäure
mit saurem
chromsauren
Kali.

Kocht man, nach der Angabe von Liebig **), Harnsäure mit saurem chromsauren Kali, so entwickeln sich Kohlensäure und Ammoniak, und es verschwindet viel Harnsäure. Die Lösung ist grün, und Alkohol schlägt daraus eine grüne Substanz nieder, die das Kalisalz enthält, deren Zusammensetzung aber nicht näher untersucht wurde. Aus der farblosen spirituellen Flüssigkeit erhält man durch Abdampfen reinen Harnstoff.

*) Journ. de Ch. med. IX. 104.

**) Annalen der Pharmacie, V. 238.

Smith *) hat zu beweisen gesucht, daß die Capsula lentis. Kapsel der Krystalllinse Muskelstructur besitzt, in der Art, daß sie rund um die Insertion der Linse herum mit einem Gürtel von Muskelfasern versehen ist, welche die Verkleinerung der Peripherie dieses Kreises bezwecken und also die Linse auf beiden Seiten convexer machen; dabei ist die strahlige Zone, an welcher die Kapsel rund herum befestigt ist, ebenfalls muskelartig, und kann, indem der Muskelgürtel der Kapsel nachgiebt, die Form der Linse platter machen, wodurch das Auge für entferntere Gegenstände geeignet wird. Um die Wirklichkeit dieser Muskelstructur zu beweisen, stellt Smith folgende Kennzeichen auf: Animalische Substanzen, die sich beim Kochen nicht zusammenziehen, sind keine Muskeln; diejenigen, die sich gerade um $\frac{1}{2}$ zusammenziehen, sind Muskeln, und diejenigen, die sich noch mehr zusammenziehen, sind Ligamente. Der Gürtel der Kapsel zieht sich in kochendem Wasser um $\frac{1}{3}$ zusammen, also ist er von muskelartiger Natur. Wir besitzen jedoch sicherere Wege, um den Faserstoff von anderen thierischen Geweben zu unterscheiden; sie scheinen aber Smith unbekannt gewesen zu sein.

Ich bringe übrigens hier wieder in Erinnerung, was pag. 20. über die optische Construction der Linse, als hierher gehörig, angeführt worden ist.

Lassaigue **) hat eine Concretion analysirt, die sich auf der Vorderseite der Linse eines alten Pferdes gebildet hatte und im trockenen Zustande 0,41 Gramm wog. Sie bestand aus 29,3 coagulirtem Eiweiß, 51,4 phosphorsaurem Kalk, 1,6 kohlen-

Concretion
auf der Linse
eines Pfer-
des.

*) L. and E. Phil. Mag. and Journ. III. 5.

**) Journ. de Ch. med. IX. 580.

saurem Kalk, in Wasser löslichen Salzen mit alkalischer Basis 17,7.

Milchzucker.

Persoz *) hat gezeigt, daß der Milchzucker, in Wasser aufgelöst, die Polarisationsebene von polarisirtem Licht nach Rechts dreht, und daß dies durch Zumischung von Säuren vermehrt wird. Kocht man ihn mit Schwefelsäure, so vermindert sich dieses Vermögen, und es kommt zu seinem Minimum, wenn der Milchzucker durch diese Behandlung in Traubenzucker übergegangen ist und in Weingährung versetzt werden kann. Er hat gezeigt, daß wenn man zu etwa 5 Pfund Molken ungefähr 1 Loth Schwefelsäure mischt und bis zu $\frac{2}{3}$ Rückstand einkocht, mit Kreide sättigt, filtrirt und mit Hefe versetzt, man eine gährende Flüssigkeit erhält, aus der Alkohol abdestillirt werden kann. Er meint, diese Entdeckung könne für die großen Käsebereitungen auf den Sennhütten von Wichtigkeit werden.

**Krankheits-
producte.
Kruste von
Tinea favosa
und
impetiginosa.**

Wackenroder **) hat die erhärtete Kruste analysirt, welche sich bei Tinea favosa und impetiginosa bildet. Sie bestand aus coagulirtem Eiweiß mit etwas Fett, phosphorsaurer Kalk- und Talkerde und Spuren von Kochsalz. Im Ganzen kommt dieses Resultat mit dem überein, welches Lassaigue bei Untersuchung der Blatternkrusten erhielt (Jahresbericht 1834, p. 384.).

**Kieselhaltiger
Blasenstein.**

Wurzer ***) hat einen Blasenstein von einem Ochsen untersucht, der aus 38,5 Kieselerde, 36,3 kohlensaurem Kalk, 5,2 phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Manganoxydul, und 12,2 thierischer Substanz bestand. Letztere war im Wasser löslich,

*) Journ. de Ch. med. IX. 419.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 72.

***) A. a. O. VII. 27.

unlöslich in Alkohol, und wurde weder durch Kochen, noch durch Galläpfelinfusion gefällt.

Wackenroder *) hat eine Masse analysirt, Masse im Uterus einer Kuh. die sich im Uterus einer Kuh, angeblich in Folge einer Milchversetzung, angesammelt hatte. Sie hatte die meiste Aehnlichkeit mit geronnenem Käse. Indessen vermisst man die Probe, die eigentlich den Unterschied zwischen geronnenem Eiweiss und Käsestoff bestimmt, und die darin besteht, dass eine Lösung in Alkali nicht von Essigsäure gefällt, oder dass der Niederschlag vom geringsten Säure-Ueberschuss wieder aufgelöst wird, wenn er Eiweiss ist; der Käsestoff dagegen fällt vollständig nieder, ist sauer und erfordert viel Essigsäure zur Auflösung.

Olivier und Chevallier **) haben bei mehreren Leichen, die gerichtlicher Gründe wegen nach mehreren Monaten wieder ausgegraben wurden, auf der Leber und in den Verzweigungen der Vena hepatica eine weisse Substanz in kleinen, strahligen, einer Krystallisation ähnlichen Tafeln gefunden. Aus den Eigenschaften dieser Substanz geht hervor, dass sie früher noch nicht beobachtet worden ist, und dass sie ein ganz neues Product der vorgeschrittenen Fäulniss zu sein scheint. In Wasser ist sie ganz unlöslich; Alkohol von 0,833 zieht im Kochen nur etwas Fett aus. Sie war alkalisch, ohne dass aber angegeben wird, ob diese Eigenschaft durch Behandlung mit Wasser verschwand. In Essigsäure war sie vollkommen löslich. Es wird nicht angegeben, ob sie daraus durch andere Säuren, oder durch Alkali gefällt wird, oder wie sie sich zu Alkali verhält. Sie sagen: »die gesättigte Essigsäure setzte eine Eigener Stoff in Leichen.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VIII. 76.

**) Journ. de Ch. med. IX. 212.

animalische Substanz in weißen Flocken ab, und lassen errathen, ob die Säure mit Alkali, oder in der Wärme mit dem aufgelösten Körper gesättigt war. Bei der Destillation gab er Kohle mit Spuren von Alkali, und ammoniakalische Producte. Im Uebrigen gaben sie an, daß sie durch Kochen mit Wasser ein Ammoniaksalz und eine dem Leim (?) analoge thierische Substanz ausgesogen hätten. Es ist zu wünschen, daß dieser Körper künftig besser untersucht werde.

Fischbein.

Fauré *) hat das sogenannte Fischbein untersucht. Seine Hauptmasse verhält sich zu chemischen Reagentien ganz wie die Hornsubstanz. Wasser zieht im Kochen den Spähnen 8,7 einer Substanz aus, die nachher im Wasser gelöst bleibt. Aus dem Rückstand extrahiren Alkohol und Aether 3,7 Proc. Fett. Den Rest ist in kochendem kaustischen Kali löslich. In der Asche findet man 1,9 Proc. vom Gewicht des Fischbeins Kochsalz mit Chlorcalcium, 1,1 schwefelsaures Natron und schwefelsaure Talkerde, 1,1 phosphorsauren Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde.

Krystallisirter kohlen. Kalk im Gehörorgan der Vögel.

Huschke **) hat in dem inneren Ohr der Vögel tausende von kleinen Kryställchen gefunden, die, nach Wackenroder's Untersuchung, aus kohlen-saurem Kalk mit einer Spur von phosphorsaurem bestehen.

Dieselben Krystalle in den Eiern des Genus Helix.

Turpin ***) hat gefunden, daß beim Genus Helix die Eier auf der inneren Seite eine unzählige Menge microscopischer, klarer, vollkommener Kalkspath-Rhomboëder enthalten. Man öffnet das Ei, und

*) Journ. de Pharm. IX: 375.

**) Annalen der Pharmacie, VII. 113.

***) A. a. O. pag. 100.

und läßt die eiweißhaltige Flüssigkeit heraus, spült die innere Seite des Eies in einem Tropfen Wasser ab, und betrachtet sie alsdann mit einem stark vergrößernden Microscop. Man sieht die Krystalle heraus und auf den Boden fallen. Sie finden sich außerdem zerstreut im Körper und zwischen den Muskelfasern von *Helix vivipara*.

Die Zusammensetzung der Fischschuppen ist bis jetzt wenig bekannt gewesen. Die einzigen Analysen, die wir darüber haben, sind von Chevreul; sie zeigen, daß die Schuppen 40 bis 55 Proc. einer stickstoffhaltigen organischen Substanz enthalten, die weder in kaltem noch kochendem Wasser löslich ist, und die sich also zum Knochen-Knorpel der Säugethiere wie die Knochensubstanz der Fische zu verhalten scheint. Gleichwohl gibt das Journal des Connaissances usuelles, Oct. 1833, p. 209., eine Methode an, um aus Karpfenschuppen Leim zu kochen. Sie besteht darin, daß man zuerst mit Salzsäure die Erdsalze auszieht, die Schuppen alsdann abwäscht und in einem Topfe kocht, bis sich der Leim gelöst hat, und beim Kochen die zurückbleibenden unlöslichen Theile, welche eine hornähnliche Substanz sind, die man abseiht, mit Leichtigkeit herumgeführt werden. Die Flüssigkeit ist unklar und wird mit Alaun geklärt; die Farbe wird durch Einleitung von schwefliger Säure weggenommen. Der Leim wird dann bis zum Gelatiniren eingekocht, zu Scheiben geschnitten und auf Netzen getrocknet. Diese technische Operation beweist, daß die Zusammensetzung der Fischschuppen noch nicht richtig gekannt ist.

Fisch-
schuppen.

Bley *) hat die Steine untersucht, die in den Steine im

*) Trommsdorff's Journal, XXVI. 2, 287.

Bade-
schwamm.

Badeschwämmen (*Spongia* off.) enthalten sind. Er fand darin 48,4 kohlensaure Kalkerde, 39,4 kohlensaure Talkerde, 2,7 Eisenoxyd, 0,35 Chlorophyll, 3,5 in Wasser lösliche Pflanzensubstanz mit Salzen, und 5,58 Wasser (nebst Verlust).

Geologie.

Die von Magnus begonnenen Versuche über ^{Innere Tem-} die mit der Tiefe zunehmende Temperatur der Erde, ^{peratur der} die ich im Jahresb. 1833, p. 333., anführte, sind ^{Erde.} später von Schmidt fortgesetzt worden *). In einer Tiefe von 655 Fufs hatte Magnus $+19^{\circ},8$ gefunden. Schmidt fand in einer Tiefe von 745 Fufs $+21^{\circ},5$, von 800 Fufs $+22^{\circ},1$, von 830 Fufs $22^{\circ},5$, und von 880 Fufs $+24^{\circ},5$, — also ganz in Uebereinstimmung mit dem, was wir durch andere Beobachtungen über die Temperatur-Zunahme im Innern der Erde erfahren haben.

Hansteen **) berichtet, während seines Aufenthaltes in Sibirien im J. 1829 habe ein Kaufmann zu Jakutsk in 62° Breite versucht, einen Brunnen graben zu lassen, habe aber das Unternehmen wieder aufgegeben, weil er in einer Tiefe von 30 Fufs die Erde noch gefroren, und daselbst die Temperatur mehrere Grade unter dem Gefrierpunkt fand, ungeachtet sie in der Luft viel höher war. Schon Gmelin führt an, dafs man in Jakutsk vergeblich bis zu einer Tiefe von 90 Fufs gedrungen sei, ohne durch die gefrorene Schicht hindurchzukommen. Seitdem ist indessen die Arbeit fortgesetzt worden und wird noch jetzt fortgesetzt; dabei ist die interessante Bemerkung gemacht worden, dafs die Temperatur, die bei einigen Fufs unter der Erdoberfläche -6°

*) Poggend. Annal. XXVIII. 233.

**) A. a. O. pag. 584. 630.

war, allmählig gestiegen ist, so daß sie bei 90 Fufs nur noch -1° war. Indessen findet man, daß die Dicke der gefrorenen Schicht an nicht weit von einander gelegenen Stellen doch bedeutend varürt. Die Ursache dieser Erscheinung, die in den Augen Mancher gegen eine höhere Temperatur im Innern der Erde zu streiten scheint, liegt in der ungleichen Abkühlung und Erwärmung während des langen Winters und des kurzen Sommers, indem der letztere, ungeachtet er bis zu einer unbedeutenden Tiefe die Erde aufthaut, doch bei weitem nicht den Wärmeverlust vom Winter zu ersetzen vermag, wodurch also die unveränderliche Temperatur auf eine gewisse Strecke von der Erdoberfläche bedeutend unter 0° fallen kann.

Hebung von
Scandinavien:

Das Phänomen der Hebung der schwedischen Küste ist nun keinem Zweifel mehr unterworfen. Die Ursache desselben ist die allmählig statt findende Abkühlung unserer Erde, wobei sich der Durchmesser vermindert und die erstarrte Rinde entweder leere Zwischenräume zwischen sich und dem Geschmolzenen lassen, oder nachsinken muß, wobei sie jedoch einen zu großen Umfang hat, um nicht Falten oder Biegungen zu bilden, so daß sich auf der einen Seite Theile erhöhen, auf der anderen Theile senken. Sowohl die Quantität des Phänomens, als die Verschiedenheiten, die sich in ungleichen Breiten der scandinavischen Küste zeigen, werden nun künftig ein Gegenstand der Forschung werden. Zu den Zeichen, wodurch dieß möglich wird, und die vom Obersten Brunerona gemacht und beschrieben worden, sind seitdem noch andere hinzugekommen *). Freiherr Fred. Ridderstolpe

*) K. Vet. Acad. Handl. 1823, p. 17.

hat der Akademie der Wissenschaften die folgenden Beobachtungen über die Wasserhöhe des Mälarsee's mitgetheilt, dessen Spiegel mit dem des Meeres gleiche Höhe hat, oder der nur um so viel höher ist, als das zufließende Wasser seinen Spiegel erhöhen kann, bis der Ausfluß in das Meer der Menge nach dem Zufluß von den Flüssen entspricht. Die Wasserhöhe des Mälarsee's folgt also der des Meeres, bis letzteres einmal so niedrig wird, daß sich der Mälarsee mit einem Fall in dasselbe ergießt.

1752 wurde in einen Felsen bei Stamdäl auf Aengsö ein Zeichen gemacht, welches die damalige Höhe des Wasserspiegels zeigte. Die Höhe dieses Zeichens über dem Spiegel des Mälars hat Baron Ridderstolpe auf Veranlassung des verstorbenen Mitglieds der Akademie, Baron Ehrenheim, seit 1825 jährlich im September untersuchen lassen, und hat der Akademie versprochen, damit fortzufahren. Folgendes sind die Beobachtungen:

| | | | | |
|------|---|------|------------------|------|
| 1825 | 1 | Elle | 19 $\frac{1}{2}$ | Zoll |
| 1826 | 2 | - | 3 | - |
| 1827 | 1 | - | 19 $\frac{1}{2}$ | - |
| 1828 | 1 | - | 19 | - |
| 1829 | 1 | - | 18 | - |
| 1830 | 1 | - | 14 $\frac{1}{2}$ | - |
| 1831 | 2 | - | 3 | - |
| 1832 | 2 | - | — | - |
| 1833 | 1 | - | 13 $\frac{1}{2}$ | - |

Man kann nicht erwarten, daß in einem Zeitraum von 9 Jahren die Unterschiede bemerkbar werden sollen, zumal da der Spiegel des Meeres und der des Mälars periodisch wiederkehrende Veränderungen haben, die auf dem Barometerstand beruhen, so daß bei niedrigem Barometer der See hoch ist, und umgekehrt, wie Schultén so vortrefflich

ausgemittelt hat. Die gegenwärtigen Verschiedenheiten zeigen also weiter nichts als solche Veränderungen an, und nur der erste Zeitabschnitt von 79 Jahren ist hier von Bedeutung, da er die vom Barometerstand abhängigen Veränderlichkeiten der Oberfläche des Mälars bei weitem übersteigt. Die Mittelzahl aus allen Beobachtungen ist $3^{\text{F}}8^{\text{Z}}$; aber auch dieß ist noch etwas größer, als mit den glaubwürdigeren Angaben der Ostseezeichen, die auf 100 Jahre $3^{\text{F}}6^{\text{Z}}$ angeben, übereinstimmt. Dieß kann davon herrühren, daß das Zeichen in einer Periode ausgehauen wurde, wo das Mälärwasser über seiner Mittelhöhe stand. Allerdings hatte man geglaubt, im Mälarn ein noch älteres Zeichen zu haben, nämlich den sogenannten Aspö Runenstein, auf welchem ein nicht deutliches Wort veranlaßte zu glauben, die darauf ausgehauene, mit Runenschrift versehene Figur gebe an, wie der Erzbischof E. Benzelius sagt: bis hier hin ging das Wasser zu meiner Zeit. Diese Idee wurde von Ekholm vertheidigt, der 1758 eine Abhandlung darüber der Akademie der Wissenschaften einreichte, die aber die Akademie auf Ihre's Abrathen nicht annahm, von Ekholm selbst aber für so wichtig gehalten wurde, daß er sie mit einer Dedication an die Königin Lovisa Ulrica besonders herausgab. Ekholm glaubt, der Stein stamme aus dem Jahre 1350. Gegenwärtig steht das Wasser $9\frac{3}{4}$ Ellen unter dem untersten Theil der Figur. Es war indessen nicht schwer zu beweisen, daß jene Auslegung ganz ungegründet war. Der sogenannte Gripsflügel von Gripsholm wurde zu Anfang des 13ten Jahrhunderts gebaut. Der Statthalter auf Gripsholms Schloß, Herr General Peyron, liefs auf meine Bitte die Höhe der Basis des Schlosses über der Oberfläche des daranstoßenden

Mälars messen, und fand sie 15 Fufs und 4 Zoll. Also würde nach der Ekholm'schen Deutung der Felsen, worauf das Schloß Gripsholm gebaut ist, bei der Gründung 2 Ellen unter Wasser gestanden haben, was deutlich zeigt, daß der Aspö-Stein kein Wasserzeichen ist, wenigstens nicht für eine so späte Periode wie 1350. Daß Gripsholm anfänglich vom Mälarn umflossen war und auf einer Insel gestanden hat, wissen wir aus den Chroniken, so wie auch noch die Spuren vom Graben sichtbar sind; allein es ist klar, daß in den 500 Jahren, seitdem es gebaut ist, die Wasserfläche nicht um 15 Fufs gefallen sein könne, wenn man anders nicht annehmen will, daß es gerade im Niveau mit dem Wasser erbaut worden sei.

Auf den Umstand, daß keine fossilen Menschenknochen gefunden werden, gründet sich bekanntlich die Vermuthung, daß der Mensch nur der letzten geologischen Epoche der Erde angehöre. Im Jahresbericht 1831, p. 267., führte ich an, daß Tournai in der Gegend von Narbonne eine sogenannte Knochenhöhle gefunden habe, worin, außer fossilen Thierknochen, auch Menschenknochen und Fragmente von Töpferarbeit vorgekommen seien. Um daraus zu beurtheilen, ob diese Menschenknochen mit den Knochen der antediluvianischen Thiere von gleichem Alter seien, wie Tournai vermuthete, war eine gründliche Untersuchung aller dabei vorhandenen Umstände erforderlich. Die französische Akademie der Wissenschaften trug diese Untersuchung Cuvier auf. Er hat aber darüber niemals sein Urtheil abgegeben, wiewohl er diesen Auftrag noch zwei Jahre lang überlebte. Es ist nicht bekannt, ob dieser Aufschnb darin begründet war, daß die Umstände eine Unschlüssigkeit veranlaßten, und

Knochen-
höhlen.

also Wahrscheinlichkeiten für die von Tournal geäußerte Meinung enthielten. Inzwischen hat dieser *), in Verbindung mit Serres und Jules de Christol, seine Untersuchungen fortgesetzt und sie noch auf andere Knochenhöhlen ausgedehnt, und sie sprechen nun, gestützt auf diese Fotschungen, ihre Ueberzeugung dahin aus, daß der Mensch gleichzeitig mit den nun ausgestorbenen Thiergeschlechtern, deren Knochen wir fossil finden, existirt habe. Man begreift, was die Wissenschaft verloren hat, hierüber nicht mehr das Urtheil eines Mannes mit so klarem kritischen Blick, wie Cuvier war, zu haben.

Erhebungs-
Kraterc,

L. v. Buch hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen, daß die auf der Erdoberfläche vorkommenden vulkanischen Erscheinungen aus zweierlei Systemen bestehen, von denen das eine, das jetzt existirende, die Kraterc mit Ausbrüchen ausmacht, das andere aber darin bestanden hat, daß Lava aus geöffneten Spalten ausgeflossen ist, und diese erstarrten Massen später durch von unten herauf wirkende Kräfte zersprengt, gehoben und zu Kegeln aufgehäuft worden sind, welche er Erhebungs-Krater nennt. Wiewohl derjenige, welcher mit unbefangenen Urtheil die öffnungslosen konischen Berge betrachtet, die sich an so vielen Punkten in den trachytischen Gebirgsgegenden erheben, gewiß keinen Grund findet, die Richtigkeit der Ansicht v. Buch's zu bezweifeln, so hat sie doch, ungeachtet ihrer gediegenen Vertheidiger, auch Widersacher gefunden. Bei der neuerlich in Frankreich gestifteten Versammlung der Geologen ist sie öfters der Gegenstand von Discussionen für und wider gewe-

*) Annales de Ch. et de Ph. LII. 161.

sen. Dufresnoy und Elie De Beaumont*) haben sie durch eine ausführliche mathematische Deduction vertheidigt, haben die Möglichkeit der Erhebung in Uebereinstimmung mit bekannten Naturverhältnissen dargethan und sie durch Beispiele beleuchtet, die aus den merkwürdigen vulkanischen Gegenden von Cantal und Mont D'Ore in Frankreich genommen waren. Virlet, Boblaye u. A. haben die Richtigkeit der Ansicht bestritten **).

Boussingault ***) hat eine Untersuchung der Gase mitgetheilt, die aus den unter dem Aequator gelegenen Vulkanen von Südamerika entwickelt werden. Es folgt hieraus, daß überall dieselben gasförmigen Stoffe ausströmen, und diese sind: Wasserdämpfe in sehr großer Menge, Kohlensäuregas, Schwefelwasserstoffgas und zuweilen Schwefel. Zuweilen finden sich auch Stickgas und Schwefligsäuregas darunter, aber nur als zufällige Einnengungen, woraus hervorgeht, daß atmosphärische Luft keinen wesentlichen Antheil an dem unterirdischen Feuer-Phänomen hat, Salzsäuregas und Wasserstoffgas waren nicht vorhanden. Das erstere ist von Gay-Lussac als ein gewöhnlicher Bestandtheil der aus dem Vesuv ausströmenden Gasarten angegeben worden (Jahresb. 1825, p. 260.).

Natur der
Gase aus den
südamerik.
Vulkanen.

Derselbe Naturforscher hat auch die Wasser untersucht, die als warme Quellen in der Nähe dieser Vulkane hervorkommen †). Sie enthalten alle dieselben Gase, einige sind ziemlich reines Wasser, andere enthalten dieselben Bestandtheile, wie die

*) Annales des Mines, III. 531.

**) L'Institut, p. 75. 63. 87, 143.

***) Annales de Ch. et de Ph. LII. 1.

†) A. a. O. pag. 181.

Mineralquellen europäischer Vulkangegenden, nämlich Kochsalz, schwefelsaures und kohlensaures Natron, kohlensauen Kalk, seltner kohlensaures Eisen und Gyps. Ihre Temperatur variirt. Einige sind wenig wärmer als die Mitteltemperatur, bei anderen nähert sich die Temperatur dem Siedepunkt. Bei einigen hatte sich die Temperatur in den 23 Jahren, seitdem sie von v. Humboldt bestimmt worden war, um einige Grade erhöht, was nicht von Thermometer-Fehlern herrühren kann, da er bei anderen Quellen die Temperatur genau noch so fand, wie sie v. Humboldt gefunden hatte.

Quellen von
Paderborn.

Bischof *) hat eine geologische Beschreibung des eigenthümlichen Phänomens von Paderborn mitgetheilt, welches den Namen dieser Stadt veranlaßt hat, und darin besteht, daß in einem kleinen District eine so große Menge von Quellen hervorbrechen, daß ihr gemeinschaftlicher Ablauf sogleich einen Fluß, die Pader, bildet, die zuerst mehrere unterschlächtige Mühlen treibt, und hernach bedeutend genug wird, um schiffbar werden zu können. Diese Quellen treten aus einer Uebergangsgegend hervor, eine an der anderen in einer Strecke von Osten nach Westen. Die Temperatur derselben steigt allmählig von dem östlichen Ende nach dem westlichen. Bischof bestimmte sie an einem Tag. An dem östlichen Ende ist sie $8^{\circ},5$, und an dem westlichen $16^{\circ},2$. Sie enthalten alle atmosphärische Luft, dessen Sauerstoffgehalt zum Theil verzehrt und in Kohlensäuregas verwandelt ist, und diese Luft strömt unaufhörlich in Blasen durch das Wasser. In der westlichsten enthielt das Gas, auf 94,25 Stickgas, 5,75 Sauerstoffgas, in der östlichsten 86,96 Stickgas und 13,04 Sauerstoffgas. Das Wasser ist im Allgemeinen sehr rein.

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. VIII. 249. 420.

Diese Verschiedenheit ihrer Temperatur zeigt, ein wie unsicheres Mittel die Temperatur der Quellen ist, wenn man dadurch die mittlere Wärme eines Ortes bestimmen will. Analoge Wasserphänomene sollen in Griechenland, und zwar nicht so selten, vorkommen *); solche Quellen, die sogleich Flüsse bilden, haben daselbst einen eignen Namen (Quellenköpfe) bekommen. Aber dort kommt auch noch eine andere Erscheinung vor, nämlich Oeffnungen, in denen Ströme und Bäche verschwinden.

Phänomen
bei artesischen
Brunnen.

Bei Bages, 2 Meilen von Perpignan, wurde im August 1833 ein artesischer Brunnen gebohrt **). Bei 80 Fufs Tiefe sprang ein Wasserstrahl 3 bis 4 Fufs über das Bohrloch hervor; das Wasser war klar und hatte 17°,5 Temperatur. Es wurde aber mit dem Bohren bis zu 145 Fufs fortgefahren, wo auf einmal der Bohrer tief einsank. Als man ihn herauszog, drang ein Wasserstrahl hervor, der in der Minute ungefähr 3000 Pfund gab und nachher zu fließen fortfuhr. Man hat versucht, durch Röhren den Wasserfall zu erhöhen, und hat nicht den Punkt erreicht, wobei die Höhe der Säule den Ablauf hemmt. Es gelang nicht mittelst des Bleilothes die Tiefe zu messen, weil die Gewalt des Stromes die Senkung des Lothes verhindert.

Bei Gajarini, in der Nähe von Venedig, wurde im Mai 1833 ein ähnlicher Brunnen gebohrt ***). Bei 110 Fufs Tiefe drang, beim Herausziehen des Bohrers, Wasser und ein nach Schwefelwasserstoff riechendes Gas hervor, welches entzündbar war. Es brannte mit leuchtender Flamme, die einmal 30 Fufs hoch und an der Basis 6 Fufs breit wurde.

*) L'Institut No. 12. p. 38.

**) A. a. O. No. 19. p. 162.

***) Baumgartner's Zeitschrift, II. 284.

Sobald das Wasser nach einer Weile zu fließen aufhörte, verminderte sich die Flamme, dauerte aber doch mit geringerer Höhe noch einige Stunden lang, nachdem das Wasser wieder gesunken war. Die Menge des Gases wurde mit jedem Tage geringer. Seine Zusammensetzung wurde von Ghirlando untersucht; es bestand, nach einer privatim mir mitgetheilten Angabe, aus ölbildendem Gas mit einer sehr geringen Einmischung von Schwefelwasserstoffgas.

Seen, geologisch betrachtet.

Die Akademie der Wissenschaften hat eine Arbeit von Jackson *) erhalten, die einen Versuch enthält, die Gesetze zu bestimmen, nach denen sich die Seen gebildet haben. Sie behandelt die Ursachen ihrer Bildung und ihrer allmählig vor sich gehenden Verminderung, und überhaupt die von ihnen hervorgebrachten eigenthümlichen Erscheinungen. Diese lezenswerthe Schrift betrifft also einen Gegenstand, über den in der neueren Zeit nur sehr wenig publicirt worden ist.

Geognostische Karte von Schweden.

Herr von Hisinger hat eine gedruckte Beschreibung zum Gebrauche seiner geognostischen Karte von Schweden, die ich im vorigen Jahresbericht anmeldete, herausgegeben. Diese kleine Arbeit ist betitelt: Upplysningar rörande geognostiska Kartan öfver medlersta och södra delarne af Sverige. Stockholm. 8. 56 Seiten.

*) Observations on Lakes; by Colonel J. R. Jackson. London, 1833.

Berichtigungen.

S. 64. Z. 9. v. u. lies einem statt einen — S. 168. Z. 7. v. o. l. den st. der — S. 185. Z. 6. v. o. l. am st. im — S. 176. Z. 6. v. u. l. welches einem weissen oder röthlichen Strahlgyps ähnlich ist



